

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-107230
 (43)Date of publication of application : 09.04.2003

(51)Int.Cl. G02B 5/20
 B41J 2/01
 C09D 11/00
 G02F 1/1335
 G03F 7/004
 G03F 7/027

(21)Application number : 2001-295153

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 26.09.2001

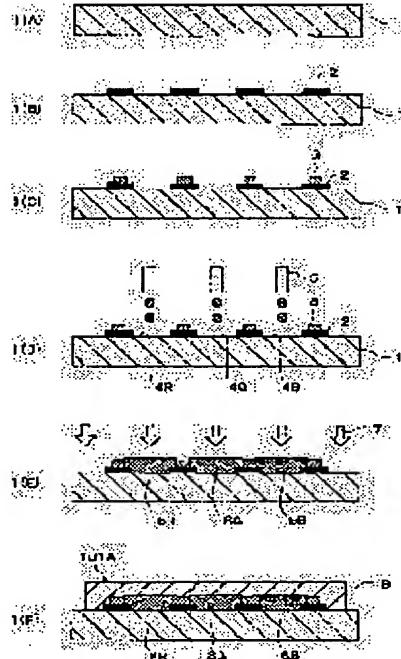
(72)Inventor : NAKAMURA TAKEKATSU
 NISHIDA TOMONORI
 NISHIYAMA AKIRA
 YAMAMOTO MANABU

(54) REACTION SETTING WATER TYPE INK COMPOSITION FOR COLOR FILTER AND MANUFACTURING METHOD FOR COLOR FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink composition for a color filter which hardly causes ink to increase in viscosity at the tip of an ink jet head, can accurately and uniformly be stuck on a specific area on the top surface of a substrate, and is preferable in terms of operation sanitation and to provide a method for manufacturing the color filter by using such an ink composition.

SOLUTION: The photosetting water type ink composition for the color filter is formed by dissolving or dispersing at least a binder and a multifunctional, e.g. a two- to three-functional monomer in water. Further, an ink layer is formed by sticking this ink composition selectively on the specific area on the top substrate surface of the color filter by an ink jet system and is made to react to set, thereby forming a setting layer in a specific pattern.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-107230
(P2003-107230A)

(43) 公開日 平成15年4月9日(2003.4.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト ⁷ (参考)
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	1 0 1 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		C 0 9 D 11/00	2 H 0 2 5
C 0 9 D 11/00		G 0 2 F 1/1335	2 H 0 4 8
G 0 2 F 1/1335	5 0 5	G 0 3 F 7/004	5 0 1 2 H 0 9 1
G 0 3 F 7/004	5 0 1		5 0 5 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全25頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-295153(P2001-295153)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(22) 出願日 平成13年9月26日(2001.9.26)

(72) 発明者 中村 全克

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 西田 知則

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100104499

弁理士 岸本 達人 (外1名)

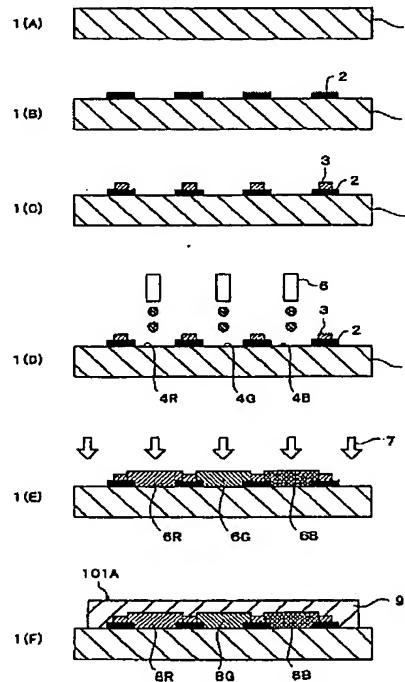
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラーフィルター用反応硬化性水系インキ組成物及びカラーフィルターの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 インクジェットヘッド先端でのインクの粘度増加を起こし難く、また、基板の表面の所定領域に正確且つ均一に付着させることができ、さらに、作業衛生上の観点から好ましいカラーフィルター用インキ組成物を提供する。また、そのようなインキ組成物を用いてカラーフィルターを製造する方法を提供する。

【解決手段】 本発明のカラーフィルター用光硬化性水系インキ組成物は、少なくともバインダー、及び、2官能乃至3官能の多官能モノマーを水に溶解又は分散させてなる。また、このインキ組成物を、カラーフィルターの基板表面の所定領域にインクジェット方式により選択的に付着させてインキ層を形成し、当該インキ層を反応硬化させることにより、所定パターンの硬化層を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともバインダー、及び、2官能乃至3官能の反応硬化性モノマーを、水と水溶性有機溶剤からなる水溶性溶剤中に溶解又は分散させてなることを特徴とする、カラーフィルター用反応硬化性水系インキ組成物。

【請求項2】 着色剤をさらに含有することを特徴とする、請求項1に記載のカラーフィルター用反応硬化性水系インキ組成物。

【請求項3】 前記の2官能乃至3官能の反応硬化性モノマーは、光重合反応性又は熱重合反応性のモノマーであることを特徴とする、請求項1又は2に記載のカラーフィルター用反応硬化性水系インキ組成物。

【請求項4】 前記の2官能乃至3官能の光重合反応性モノマーは、官能基としてアクリロイルオキシ基、及び／又は、メタクリロイルオキシ基を有するものであることを特徴とする、請求項3に記載のカラーフィルター用反応硬化性水系インキ組成物。

【請求項5】 前記の2官能乃至3官能の光重合反応性モノマーが、エチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレートの中から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする、請求項4に記載のカラーフィルター用反応硬化性水系インキ組成物。

【請求項6】 前記の2官能乃至3官能の熱重合反応性モノマーは、官能基としてエポキシ基を有するものであることを特徴とする、請求項3に記載のカラーフィルター用反応硬化性水系インキ組成物。

【請求項7】 前記の2官能乃至3官能の熱重合反応性モノマーが、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、2, 3-ジグリシジルオキシスチレン、3, 4-ジグリシジルオキシスチレン、2, 4-ジグリシジルオキシスチレン、3, 5-ジグリシジルオキシスチレン、2, 6-ジグリシジルオキシスチレン、5-ビニルピロガロールトリグリシジルエーテル、4-ビニルピロガロールトリグリシジルエーテル、ビニルフロログリシノールトリグリシジルエーテル、2, 3-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、3, 4-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、2, 4-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、3, 5-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、2, 6-ジヒドロ

ロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、2, 3, 4-トリヒドロキシメチルスチレントリグリシジルエーテル、及び、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルスチレントリグリシジルエーテルの中から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする、請求項6に記載のカラーフィルター用反応硬化性水系インキ組成物。

【請求項8】 前記の2官能乃至3官能の反応硬化性モノマーと重合可能な4官能以上の反応硬化性モノマーを、前記2官能乃至3官能の反応硬化性モノマー100重量部に対して1～50重量部の割合で含有することを特徴とする、請求項1乃至7いずれかに記載のカラーフィルター用反応硬化性水系インキ組成物。

【請求項9】 前記の水溶性有機溶剤は、JIS K 6768に規定する漏れ試験において示された標準液を用い、液滴を接触させて30秒後の接触角(θ)を測定し、ジスマップロットのグラフにより求めた臨界表面張力が30mN/mの試験片の表面に対する接触角が10°以上を示し、且つ、同じ測定法により求めた臨界表面張力が70mN/mの試験片の表面に対する接触角が10°以下を示すことを特徴とする、請求項1乃至8いずれかに記載のカラーフィルター用反応硬化性水系インキ組成物。

【請求項10】 前記の2官能乃至3官能の反応硬化性モノマーは、JIS K 6768に規定する漏れ試験において示された標準液を用い、液滴を接触させて30秒後の接触角(θ)を測定し、ジスマップロットのグラフにより求めた臨界表面張力が30mN/mの試験片の表面に対する接触角が10°以上を示し、且つ、同じ測定法により求めた臨界表面張力が70mN/mの試験片の表面に対する接触角が10°以下を示すことを特徴とする、請求項9に記載のカラーフィルター用反応硬化性水系インキ組成物。

【請求項11】 前記の4官能以上の反応硬化性モノマーは、JIS K 6768に規定する漏れ試験において示された標準液を用い、液滴を接触させて30秒後の接触角(θ)を測定し、ジスマップロットのグラフにより求めた臨界表面張力が30mN/mの試験片の表面に対する接触角が10°以上を示し、且つ、同じ測定法により求めた臨界表面張力が70mN/mの試験片の表面に対する接触角が10°以下を示すことを特徴とする、請求項9又は10に記載のカラーフィルター用光硬化性水系インキ組成物。

【請求項12】 前記の水溶性有機溶剤は、水溶性グリコールであることを特徴とする、請求項1乃至11いずれかに記載のカラーフィルター用反応硬化性水系インキ組成物。

【請求項13】 (1) 基板上の所定領域に、前記請求項1乃至12いずれかに記載のカラーフィルター用反応硬化性インキ組成物をインクジェット方式によって選択的に付着させて、インキ層を形成する工程と、

(2) 当該インキ層を反応硬化させて、所定パターンの硬化層を形成する工程、
を含むことを特徴とする、カラーフィルターの製造方法。

【請求項14】(1) 基板上に、親水性が大きくなる方向に濡れ性を変化させることのできる濡れ性可変層を形成する工程と、

(2) 当該濡れ性可変層の表面の所定領域内の濡れ性を選択的に変化させて、周囲と比べて親水性の大きいインキ層形成領域を形成する工程と、

(3) 当該インキ層形成領域に、前記請求項1乃至12いずれかに記載のカラーフィルター用反応硬化性水系インキ組成物を選択的に付着させて、インキ層を形成する工程と、

(4) 当該インキ層を反応硬化させて、所定パターンの硬化層を形成する工程、

を含むことを特徴とする、カラーフィルターの製造方法。

【請求項15】前記請求項9乃至12いずれかに記載のカラーフィルター用反応硬化性水系インキ組成物を用いることを特徴とする、請求項14に記載の製造方法。

【請求項16】前記のインキ層形成領域に、前記のカラーフィルター用反応硬化性水系インキ組成物をインクジェット方式によって選択的に付着させることを特徴とする、請求項14又は15に記載の製造方法。

【請求項17】前記の濡れ性可変層は、JIS K 6768に規定する濡れ試験において示された標準液を用い、液滴を接触させて30秒後の接触角(θ)を測定し、ジスマンプロットのグラフにより求めた臨界表面張力が、濡れ性を変化させる前においては20~50mN/mを示し、且つ、濡れ性を変化させた後においては40~80mN/mを示すことを特徴とする、請求項14乃至16いずれかに記載の製造方法。

【請求項18】前記の濡れ性可変層は、光線を照射されることによって親水性が大きくなる方向に濡れ性を変化させるものであることを特徴とする、請求項14乃至17いずれかに記載の製造方法。

【請求項19】前記の濡れ性可変層は、当該濡れ性可変層自体が光触媒を含有する光触媒含有層であるか、又は、当該濡れ性可変層の基板側に設けられた光触媒含有層を備えており、当該光触媒含有層に光線を照射することによって光触媒を活性化し、活性化された当該光触媒の作用により、親水性が大きくなる方向に濡れ性を変化させることを特徴とする、請求項18に記載の製造方法。

【請求項20】前記請求項2に記載のカラーフィルター用反応硬化性水系インキ組成物を用いて、前記硬化層としての画素部を形成することを特徴とする、請求項13乃至19いずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カラーフィルターの基板上に、画素部(着色層)のような所定パターンの硬化層を形成するのに用いられる反応硬化性インキ組成物、及び、当該反応硬化性インキ組成物を用いてカラーフィルターを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、パソコン用コンピューターの発達、特に携帯用パソコン用コンピューターの発達に伴い、液晶ディスプレイ、とりわけカラー液晶ディスプレイの需要が増加する傾向にある。しかしながら、このカラー液晶ディスプレイが高価であることから、コストダウンの要求が高まっており、特にコスト的に比重の高いカラーフィルターに対するコストダウンの要求が高い。

【0003】このようなカラーフィルターにおいては、通常赤(R)、緑(G)、および青(B)の3原色の着色パターンを備え、R、G、およびBのそれぞれの画素に対応する電極をON、OFFさせることで液晶がシャッタとして作動し、R、G、およびBのそれぞれの画素を光が通過してカラー表示が行われるものである。

【0004】従来より行われているカラーフィルターの製造方法としては、例えば染色法が挙げられる。この染色法は、まずガラス基板上に染色用の材料である水溶性の高分子材料を形成し、これをフォトリソグラフィー工程により所望の形状にパターニングした後、得られたパターンを染色浴に浸漬して着色されたパターンを得る。これを3回繰り返すことによりR、G、およびBからなる画素部を形成する。

【0005】また、他の方法としては顔料分散法がある。この方法は、まず基板上に顔料を分散した感光性樹脂層を形成し、これをパターニングすることにより単色のパターンを得る。さらにこの工程を3回繰り返すことにより、R、G、およびBからなる画素部を形成する。

【0006】さらに他の方法としては、電着法や、熱硬化樹脂に顔料を分散させてR、G、およびBの3回印刷を行った後、樹脂を熱硬化させる方法等を挙げることができる。

【0007】しかしながら、いずれの方法も、R、G、およびBの3色を着色するために、同一の工程を3回繰り返す必要があり、コスト高になるという問題や、同様の工程を繰り返すため歩留まりが低下するという問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】これらの問題点を解決したカラーフィルターの製造方法として、インクジェット方式で着色インクを吹き付けして着色層(画素部)を形成する方法が提案されている(特開昭59-75205号公報)。ここでは、ガラス基板に対し濡れ性の良いインクを用いる場合には、インクに対して濡れ性の悪い物質で予め境界となる凸部を印刷しておく方法や、ガラ

スに対して濡れ性の悪いインクを使う場合には、インクとの濡れ性の良い材料で予めパターンを形成しておき、インクが定着するのを助ける方法が開示されている。しかしながら、具体的にどのようにして濡れ性の良い材料および濡れ性の悪い材料を塗り分けるかに関しては一切記載されていない。

【0009】また、インクジェット方式で着色インクを吹き付けて着色層（画素部）を形成し、カラーフィルターを製造する別の方法としては、特開平9-203803号公報に四部を親インク処理剤で処理する方法が開示されている。この方法では、予め基板上に凸部を形成し、この凸部を撓インク性とした後に、基板全体を親インク処理剤により表面処理するものである。しかしながら、この方法では、親インク処理を行うに際して予め凸部を撓インク性とする必要があることから、撓インク処理および親インク処理の2回の処理を行う必要があるという問題点がある。

【0010】また、同じくインクジェット方式で着色層を形成し、カラーフィルターを製造する方法としては、特開平8-230314号公報、および特開平8-227012号公報に、基板上にインクの吸収層を設け、この吸収層のインク吸収性を露光部と非露光部とで変化させることにより、着色層（画素部）を形成する方法が記載されている。しかしながら、この方法では、吸収層を形成しインクをこの吸収層に吸収させて着色層を形成するものであるため、インクのドットの中心部と周囲部とで着色に差があり、色むらや色抜けが生じてしまうという問題がある。また、この吸収層はインクを吸収するというその機能上、必ず所定の厚みが必要であるという問題点もある。

【0011】また、特開平11-295520号公報には、インクジェット方式で着色インクを吹き付けて着色層（画素部）を形成してカラーフィルターを製造する方法において、可視光線や紫外線などによる放射線硬化性を有する樹脂組成物（着色インク）を用いてもよいことが記載されている。しかしながら、従来のUV硬化性インキを、そのままインクジェット方式に用いると、着色インクを吹き付けている最中にインクジェットのヘッド先端でインクの乾燥が進行して徐々に粘度が上がり、吐出性が悪くなる。その結果、着色インクの吐出量や吐出方向が不安定になったり、インクジェットのヘッドに目詰まりが生じるなどのおそれがある。

【0012】さらに、従来提案されているカラーフィルター用のインクジェットインキは有機溶剤を使用しているが、インク製造工程における或いはカラーフィルター製造工程における作業衛生上の観点からは、有機溶剤の使用は好ましくない。

【0013】本発明は、上記実状に鑑みて成し遂げられたものであり、その第一の目的は、カラーフィルター基板上にインキをインクジェット方式により吹き付ける際

に、インクジェットヘッド先端でのインクの粘度増加を起こし難く、良好な吐出性を維持し、或いは、ヘッドの目詰まりを起こし難い反応硬化性インキ組成物を提供することにある。

【0014】また、本発明の第二の目的は、カラーフィルター基板の表面に、周囲とは濡れ性が異なる親インク性のインキ層形成領域を形成し、当該インキ層形成領域にインキを選択的に付着させる際に、インキ層形成領域に対する親和性が大きいと共に、周囲の撓インキ性領域に対する反撓性が大きく、カラーフィルター基板上の所定領域だけに正確且つ均一に付着させることができる反応硬化性インキ組成物を提供することにある。

【0015】また、本発明の第三の目的は、作業衛生上の観点から有機溶剤の使用量を少なくしたカラーフィルター用インキ組成物を提供することにある。

【0016】また、本発明の第四の目的は、上記第一、第二、又は第三の目的を達成し得る光硬化性インキ組成物を用いるインクジェット方式によって、画素部（着色層）のような所定パターンの硬化層を正確且つ均一に形成することができる、カラーフィルターの製造方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明に係るカラーフィルター用反応硬化性水系インキ組成物は、少なくともバインダー、及び、2官能乃至3官能の反応硬化性モノマーを、水と水溶性有機溶剤からなる水溶性溶剤中に溶解又は分散させてなることを特徴とする。

【0018】上記水系インキ組成物は、2官能乃至3官能の官能基数が比較的少ない反応硬化性モノマーを用いるので、インクジェット方式の吹き付け作業中に、ヘッドの先端での粘度上昇が起こり難く、ヘッドの目詰まりが発生せず、作業中におけるインキの吐出性が安定する。そのため、インキの吐出量や吐出方向が一定に保たれ、インキを基板上に所定のパターン通り正確に、且つ、均一に付着させることができる。

【0019】また、上記水系インキ組成物は、水を主体とする水溶性溶剤を用いるので、濡れ性可変層の表面の一部の濡れ性を親水性が大きくなる方向に変化させて形成した所定パターンのインキ層形成領域に対する光硬化性インキ組成物の濡れ性と、その周囲の領域に対する光硬化性インキ組成物の濡れ性の差を大きくとることができ。そのため、本発明のカラーフィルター用反応硬化性インキ組成物を、インキ層形成領域に正確に、且つ、均一に付着させることができる。従って、本発明の反応硬化性インキ組成物は、画素部形成用インキに限らず、インクジェット方式に対する適性に優れている。

【0020】さらに本発明においては、水を主体とする水溶性溶剤を用いることにより、有機溶剤を使用量を減らし、インキ製造工程やカラーフィルター製造工程での

有機溶剤の揮発を避けることができるので、作業衛生上、環境衛生上の観点から好ましい。

【0021】上記水系インキ組成物に着色剤を配合することにより、カラーフィルターの画素部やブラックマトリックス等の着色パターンを形成することができる。

【0022】前記の2官能乃至3官能の反応硬化性モノマーとしては、光重合反応性又は熱重合反応性のモノマーを用いることができる。

【0023】2官能乃至3官能の光重合反応性モノマーとしては、官能基としてアクリロイルオキシ基、及び／又は、メタクリロイルオキシ基を有するものを用いることができる。具体的には、エチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレートの中から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

【0024】2官能乃至3官能の熱重合反応性モノマーとしては、官能基としてエポキシ基を有するものを用いることができる。具体的には、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、2, 3-ジグリシジルオキシスチレン、3, 4-ジグリシジルオキシスチレン、2, 4-ジグリシジルオキシスチレン、3, 5-ジグリシジルオキシスチレン、2, 6-ジグリシジルオキシスチレン、5-ビニルビロガロールトリグリシジルエーテル、4-ビニルビロガロールトリグリシジルエーテル、ビニルフロログリシノールトリグリシジルエーテル、2, 3-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、3, 4-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、2, 5-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、2, 6-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、2, 3, 4-トリヒドロキシメチルスチレントリグリシジルエーテル、及び、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルスチレントリグリシジルエーテルの中から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

【0025】上記の水系インキ組成物には、2官能乃至3官能の反応硬化性モノマーと重合可能な4官能以上の反応硬化性モノマーを、前記2官能乃至3官能の反応硬化性モノマー100重量部に対して1～50重量部の割合で含有させるのが好ましい。上記の2乃至3官能モノマーと共に、4官能以上の多官能モノマーを適量配合することにより、硬化層のパターンに十分な膜強度と密着

性を付与することができる。

【0026】前記の水溶性有機溶剤としては、JIS K 6768に規定する漏れ試験において示された標準液を用い、液滴を接触させて30秒後の接触角(θ)を測定し、ジスマップロットのグラフにより求めた臨界表面張力が30mN/mの試験片の表面に対する接触角が10°以上を示し、且つ、同じ測定法により求めた臨界表面張力が70mN/mの試験片の表面に対する接触角が10°以下を示すものを用いるのが好ましい。2官能乃至3官能の反応硬化性モノマー、及び、4官能以上の反応硬化性モノマーも同様である。

【0027】漏れ性に関して上記条件を満たす材料を用いることによって、漏れ性可変層の漏れ性を変化させた前後で反応硬化性インキ組成物の漏れ性の差を大きくとることができるようにになる。

【0028】水溶性有機溶剤としては、水溶性グリコールを用いるのが好ましい。水溶性有機溶剤として水溶性のグリコール類を用いる場合には、インキ組成物の蒸発を抑え、インクジェットヘッドでのインクの乾燥、目詰まりを防止することができる。

【0029】本発明に係るカラーフィルターの第一の製造方法は、(1)基板上の所定領域に、上記本発明に係る水系インキ組成物をインクジェット方式によって選択的に付着させて、インキ層を形成する工程と、(2)当該インキ層を反応硬化させて、所定パターンの硬化層を形成する工程、を含むことを特徴とする。

【0030】また、本発明に係るカラーフィルターの第二の製造方法は、(1)基板上に、親水性が大きくなる方向に漏れ性を変化させることのできる漏れ性可変層を形成する工程と、(2)当該漏れ性可変層の表面の所定領域内の漏れ性を選択的に変化させて、周囲と比べて親水性の大きいインキ層形成領域を形成する工程と、

(3)当該インキ層形成領域に、上記本発明に係る水系インキ組成物を選択的に付着させて、インキ層を形成する工程と、(4)当該インキ層を反応硬化させて、所定パターンの硬化層を形成する工程、を含むことを特徴とする。

【0031】漏れ性可変層としては、光線を照射されることによって親水性が大きくなる方向に漏れ性を変化させるものを用いることができる。漏れ性可変層を利用する場合には、インキ組成物の水溶性有機溶剤として、JIS K 6768に規定する漏れ試験において示された標準液を用い、液滴を接触させて30秒後の接触角(θ)を測定し、ジスマップロットのグラフにより求めた臨界表面張力が30mN/mの試験片の表面に対する接触角が10°以上を示し、且つ、同じ測定法により求めた臨界表面張力が70mN/mの試験片の表面に対する接触角が10°以下を示すものを用いるのが好ましい。2官能乃至3官能の反応硬化性モノマー、及び、4官能以上の反応硬化性モノマーも同様である。

【0032】また、濡れ性可変層は、JIS K 6768に規定する濡れ試験において示された標準液を用い、液滴を接触させて30秒後の接触角(θ)を測定し、ジスマップロットのグラフにより求めた臨界表面張力が、濡れ性を変化させる前においては20~50mN/mを示し、且つ、濡れ性を変化させた後においては40~80mN/mを示すものが好ましい。

【0033】本発明に係る水系インキ組成物は、インクジェット方式に適している。また、本発明に係る水系インキ組成物は、カラーフィルターの画素部を形成するのに特に好適に用いられる。

【0034】

【発明の実施の形態】以下において、本発明に係るカラーフィルター用反応硬化性水系インキ組成物及び当該インキ組成物を用いるカラーフィルターの製造方法について説明する。

【0035】本発明に係るカラーフィルター用反応硬化性水系インキ組成物は、必須成分として少なくとも、バインダー、及び、2官能乃至3官能の反応硬化性モノマーを水と水溶性有機溶剤からなる水溶性溶剤中に溶解又は分散させてなることを特徴としている。本発明のインキ組成物には、必要に応じて、着色剤、分散剤、重合開始剤、或いは、その他の添加剤を配合してもよい。また、本発明の反応硬化性インキ組成物には、2官能乃至3官能の反応硬化性モノマーと共に、4官能以上の反応硬化性モノマーを組み合わせて用いてもよい。

【0036】また、本発明に係るカラーフィルターの第一の製造方法は、(1)基板上の所定領域に、上記本発明にかかるカラーフィルター用反応硬化性インキ組成物をインクジェット方式によって選択的に付着させて、インキ層を形成する工程と、(2)当該インキ層を反応硬化させて、所定パターンの硬化層を形成する工程、を含むことを特徴としている。

【0037】さらに本発明に係るカラーフィルターの第二の製造方法は、(1)基板上に、親水性が大きくなる方向に濡れ性を変化させることのできる濡れ性可変層を形成する工程と、(2)当該濡れ性可変層の表面の所定領域内の濡れ性を選択的に変化させて、周囲と比べて親水性の大きいインキ層形成領域を形成する工程と、

(3)当該インキ層形成領域に、上記本発明に係るカラーフィルター用反応硬化性水系インキ組成物を選択的に付着させて、インキ層を形成する工程と、(4)当該インキ層を反応に硬化させて、所定パターンの硬化層を形成する工程、を含むことを特徴としている。

【0038】(溶剤)本発明のカラーフィルター用反応硬化性水系インキ組成物は、溶剤として水を主成分とし、水溶性有機溶剤を配合した水溶性混合溶剤を用いる。

【0039】反応硬化性インキ組成物の溶剤として水を主体とする溶剤を用いると、後述する濡れ性可変層の濡

れ性を変化させる前は当該濡れ性可変層の表面に対して大きな反撓性を示し、当該濡れ性可変層の濡れ性を変化させて親水性を大きくした後は当該濡れ性可変層の表面に対して大きな親和性を示す。従って、濡れ性可変層の表面の一部の濡れ性を親水性が大きくなる方向に変化させて所定のパターン状に形成したインキ層形成領域に対する反応硬化性インキ組成物の濡れ性と、その周囲の領域に対する反応硬化性インキ組成物の濡れ性の差を大きくとることができるようになる。

【0040】また、反応硬化性インキ組成物の溶剤の少なくとも一部として水を用いることにより有機溶剤の使用量を少なくて、インキ製造工程やカラーフィルター製造工程での有機溶剤の揮発を避けることができるので、作業衛生上、環境衛生上の観点から好ましい。

【0041】ただし、水だけを溶剤として用いるのではバインダーや反応硬化性モノマー等の溶解性又は分散性が不充分な場合には、水に水溶性有機溶剤を混合して用いてもよい。水に混合される水溶性有機溶剤は、混合される配合割合の範囲において水と充分に混和するものであれば特に限定されない。

【0042】水と混合される水溶性有機溶剤は、水と充分に混和させることができ、且つ、後述する濡れ性可変層の濡れ性を変化させた前後で反応硬化性インキ組成物の濡れ性の差を大きくとることができるように、JIS K 6768に規定する濡れ試験において示された標準液を用い、液滴を接触させて30秒後の接触角(θ)を測定し、ジスマップロットのグラフにより求めた臨界表面張力が30mN/mの試験片の表面に対する接触角が10°以上を示し、且つ、同じ測定法により求めた臨界表面張力が70mN/mの試験片の表面に対する接触角が10°以下を示すものを用いるのが好ましい。

【0043】ここで、臨界表面張力に関し上記特性を有する試験片は如何なる材料で形成されていても差し支えない。臨界表面張力30mN/mを示す試験片としては、例えば、表面が平滑なポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレート、平滑なガラス表面に前記ポリマーや表面改質剤等を塗布したものの中から実際に上記試験を行って該当するものを選択することができる。また、臨界表面張力70mN/mを示す試験片としては、例えば、ナイロンや親水化処理したガラス表面等を塗布したものの中から実際に上記試験を行って該当するものを選択することができる。

【0044】このような濡れ性に関する条件を満たす水溶性有機溶剤の具体例としては、エタノール、メタノール、ブタノール、プロパンノール、イソプロパンノールなどの炭素数1から4のアルキルアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテー

ト、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-i.s.o-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-i.s.o-ブロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、アロビレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、アロビレングリコールモノ-i.s.o-ブロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-i.s.o-ブロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルなどのグリコールエーテル類、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルスルホキシド、ソルビット、ソルビタン、アセチン、ジアセチン、トリアセチン、スルホランなどが挙げられる。

【0045】また、インキ組成物の蒸発性の観点では、水溶性有機溶剤として水溶性のグリコール類が好ましく用いられる。水溶性有機溶剤として水溶性のグリコール類を用いる場合には、インキ組成物の蒸発を抑え、インクジェットヘッドでのインクの乾燥、目詰まりを防止することができる。

【0046】水溶性のグリコール類の具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、アロビレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコール、1、3-ブロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1、4-ブタンジオール、1、3-ブタンジオール、1、5-ペンタンジオール、1、6-ヘキサンジオール、グリセリン、メソエリスリトール、ペンタエリスリトールなどが挙げられる。

【0047】上記例示の水溶性グリコール類の中でもエチレングリコールは、濡れ性に関する上記の好ましい条件も満たしているので、水溶性有機溶剤として特に好ましく用いられる。

【0048】水を含有する水溶性溶剤は、当該溶剤を含む反応硬化性インキ組成物の全量に対して、40~95重量%の割合で用いてインキ組成物の塗工液を調製する。当該溶剤が少なすぎると、インキの粘度が高く、インクジェットヘッドからの吐出が困難になる。また、当該溶剤が多すぎると、所定の濡れ性変化部位（インキ層

形成部位）に対するインク盛り量（インク堆積量）が十分でないうちに、当該濡れ性変化部位に堆積させたインキの膜が決壊し、周囲の未露光部へはみ出し、さらには、隣の濡れ性変化部位（インキ層形成部位）にまで濡れ広がってしまう。言い換えれば、インキを付着させるべき濡れ性変化部位（インキ層形成部位）からはみ出さないで堆積させることのできるインク盛り量が不十分となり、乾燥後の膜厚が薄すぎて、それに伴い十分な透過濃度を得ることができなくなる。

【0049】水と水溶性溶剤の配合割合は、水100重量部に対して、水溶性溶剤を5~50重量部とするのが好ましい。

【0050】（バインダー系）本発明に係る反応硬化性インキ組成物は反応硬化性のバインダー系を有している。反応硬化性バインダー系は、バインダー及び2乃至3官能の反応硬化性モノマーを必須とし、さらに必要に応じ、4官能以上の反応硬化性モノマー、単官能の反応硬化性モノマー、重合開始剤、硬化剤、増感剤、硬化促進剤などの他の成分が反応形式に合わせて適宜選択して配合される。

【0051】反応硬化性バインダー系は如何なる反応形式であっても良く、例えば、光硬化性バインダー系や熱硬化性バインダー系を用いることができる。

【0052】バインダーは成膜性に関する主成分である。バインダーとしては、それ自体は重合反応性のない樹脂、及び、それ自体が重合反応性を有する樹脂のいずれを用いてもよく、また、2種以上のバインダーを組み合わせて用いても良い。

【0053】重合反応性のない樹脂をバインダーとして用いる場合には、反応硬化性インキ組成物中の必須成分である2官能乃至3官能の反応硬化性モノマー、及び、所望成分であるその他の反応硬化性モノマーが、重合反応により架橋結合を形成して硬化する。

【0054】一方、それ自体が重合性を有するバインダーとしては、非重合性バインダーの分子に重合性の官能基を導入してなるオリゴマー又はオリゴマーよりも大分子量のポリマーを用いる。重合性バインダーの重合性官能基は、当該重合性バインダーと組み合わせて用いられる反応硬化性モノマーと同じ反応形式で重合反応し、反応硬化性モノマーとの間でも架橋結合を形成し得るもの（典型的には反応硬化性モノマーと同じ重合性官能基）を用いる。

【0055】例えば、2官能又は3官能の反応硬化性モノマーとして光重合反応性モノマーを用いる場合には、光重合性（光硬化性）バインダーを用い、2官能又は3官能の反応硬化性モノマーとして熱重合反応性モノマーを用いる場合には、熱重合性（熱硬化性）バインダーを用いる。

【0056】バインダーは、反応硬化性インキ組成物の固形分全量に対して、通常、1~50重量%の割合で配

合する。ここで、配合割合を特定するための反応硬化性インキ組成物の固形分とは、溶剤を除く全ての成分を含み、液状の反応硬化性モノマーも固形分に含まれる。

【0057】反応硬化性モノマーは塗膜の強度や密着性に関する主成分である。本発明のカラーフィルター用反応硬化性インキ組成物には、必須成分として特に、2官能乃至3官能の反応硬化性モノマーを配合する。

【0058】従来、光硬化性インキ組成物には、当該インキ組成物を硬化させて得られる硬化層の膜強度や基板に対する密着性を上げるために、重合性官能基を2個以上有する多官能モノマーが配合されているが、十分な膜強度や密着性を得るために、通常は4官能以上の多官能モノマーが用いられている。しかしながら、官能基の数が大きい多官能モノマーを光硬化性インキに配合してインクジェット方式で基板上に吹き付けると、吹き付け作業の間にインクジェットヘッドの先端部分でインキが乾燥して粘度が徐々に大きくなってしまい、インキの吐出性が悪くなる。

【0059】これに対して、本発明においては、2官能乃至3官能の官能基数が比較的少ない反応硬化性モノマーを用いるので、インクジェット方式の吹き付け作業中にヘッドの先端での粘度上昇が起こり難く、ヘッドの目詰まりが発生せず、作業中におけるインキの吐出性が安定する。そのため、インキの吐出量や吐出方向が一定に保たれ、インキを基板上に所定のパターン通り正確に、且つ、均一に付着させることができる。

【0060】2官能乃至3官能の反応硬化性モノマーの配合割合は、反応硬化性インキ組成物の固形分全量に対して、通常、20～70重量%の割合で配合する。

【0061】ここで、2官能乃至3官能の反応硬化性モノマーの配合割合が全固形分の20重量%に満たない場合には、インキ組成物がモノマーによって十分に希釈されず、インキの粘度が初めから高いか或いは溶剤分の揮発後に高くなり、インクジェットヘッドの穴詰まりを起こすことがある。また、2官能乃至3官能の反応硬化性モノマーの配合割合が全固形分の70重量%を超える場合には、塗膜の架橋密度が低くなり、塗膜の耐溶剤性、密着性、硬さが劣り、十分な特性が得られなくなるおそれがある。

【0062】本発明においては、カラーフィルター用反応硬化性インキ組成物中に、上記の2官能乃至3官能の多官能モノマーと共に、必要に応じて、同じ反応形式の单官能モノマー、及び／又は、4官能以上のモノマーを配合してもよい。

【0063】特に、本発明に係る反応硬化性インキ組成物には、2官能乃至3官能の反応硬化性モノマーと共に、4官能以上の反応硬化性モノマーを配合するのが好ましい。反応硬化性インキ組成物中に配合される反応硬化性モノマーが全て2乃至3官能モノマーである場合には、インキの乾燥による粘度上昇が起こり難いので、イ

ンクジェットヘッドの吐出性が安定するが、その反面、インキ層を硬化して得られた硬化層の膜強度や基板に対する密着性が不十分となる場合がある。そこで、上記の2乃至3官能モノマーと共に、4官能以上の多官能モノマーを適量配合することにより、硬化層のパターンに十分な膜強度と密着性を付与することができる。

【0064】4官能以上の反応硬化性モノマーは、反応硬化性インキ組成物の固形分全量に対して、通常、1～30重量%の割合で配合する。また、2乃至3官能モノマーによる吐出性安定化と、4官能以上のモノマーによる強度及び密着性向上のバランスをとるために、2乃至3官能モノマー100重量部に対して、4官能以上のモノマーの配合割合を、通常は1～50重量部とし、好ましくは当該配合割合の下限を2重量部以上とし、且つ／又は、当該配合割合の上限を35重量部以下とする。

【0065】ここで、4官能以上の反応硬化性モノマーの配合割合が前記2乃至3官能の反応硬化性モノマー100重量部に対して1重量部に満たない場合には、インキを硬化させた後の硬さ、耐溶剤性などの特性が十分に得られないおそれがある。また、4官能以上の反応硬化性モノマーの前記配合割合が50重量部を超える場合には、インキの硬化速度が遅くなり、プロセススピードが遅くなるおそれがある。

【0066】上記した2官能乃至3官能のモノマー、及び、必要に応じて用いる4官能以上のモノマーや单官能モノマーなどの反応硬化性モノマーの漏れ性に関しては、水溶性有機溶剤と同じく、JIS K 6768に規定する漏れ試験において示された標準液を用い、液滴を接触させて30秒後の接触角(θ)を測定し、ジスマップロットのグラフにより求めた臨界表面張力が30mN/mの試験片の表面に対する接触角が10°以上を示し、且つ、同じ測定法により求めた臨界表面張力が70mN/mの試験片の表面に対する接触角が10°以下を示すものであることが好ましい。

【0067】本発明の反応硬化性インキ組成物は、溶剤の一部に水を用いることによって、後述する漏れ性可変層の漏れ性を変化させる前後において当該漏れ性可変層の表面に対する漏れ性の差を大きくとることができるが、反応硬化性インキ組成物中の反応硬化性モノマーが、漏れ性に関して上述した条件を満たす場合には、反応硬化性インキ組成物は、後述する漏れ性可変層の漏れ性を変化させる前は当該漏れ性可変層の表面に対して、より一層のこと大きな反撲性を示し、当該漏れ性可変層の漏れ性を変化させて親水性を大きくした後は当該漏れ性可変層の表面に対して、より一層のこと大きな親和性を示すようになる。

【0068】従って、漏れ性可変層の漏れ性を部分的に変化させて生じさせたインキ層形成領域と、その周囲に存在するインキ層非形成領域の間に、反応硬化性インキ組成物の親和性の差を非常に大きくとることができるのである。

で、好ましい。

【0069】以下において、光硬化性バインダー系と熱硬化性バインダー系に配合される成分について詳しく説明する。

【0070】(光硬化性バインダー系の配合成分)光硬化性バインダー系のバインダーとして重合反応性のない樹脂を用いる場合には、例えば、次のモノマーの2種以上からなる共重合体を用いることができる：アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、スチレン、ポリスチレンマクロモノマー、及びポリメチルメタクリレートマクロモノマー。

【0071】より具体的には、アクリル酸/ベンジルアクリレート共重合体、アクリル酸/メチルアクリレート/スチレン共重合体、アクリル酸/ベンジルアクリレート/スチレン共重合体、アクリル酸/メチルアクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、アクリル酸/メチルアクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、アクリル酸/ベンジルアクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、アクリル酸/ベンジルアクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、アクリル酸/2-ヒドロキシエチルアクリレート/ベンジルアクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、アクリル酸/2-ヒドロキシエチルアクリレート/ベンジルアクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、アクリル酸/メチルメタクリレート/スチレン共重合体、アクリル酸/ベンジルメタクリレート/スチレン共重合体、アクリル酸/メチルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、アクリル酸/メチルメタクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、アクリル酸/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ベンジルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ベンジルメタクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体等のメタクリル酸共重合体類等を挙げることができる。

【0073】本発明に係るインキ組成物の溶剤はバインダーの溶解性、分散性を得るために有機溶剤が配合されているが、水を主体としているので、バインダーとしては水に対する溶解性をある程度有するものを用いるのが好ましい。かかる観点から、バインダーは、カルボキシル基等の親水性基を有しているのが好ましい。具体的には、上記した非重合性バインダーの中でも、メタクリル酸/ベンジルメタクリレート共重合体や、メタクリル酸/ベンジルメタクリレート/スチレン共重合体、ベンジルメタクリレート/スチレン共重合体が好ましく用いられる。これらの共重合体の水に対する溶解性、分散性を充分なものとするために、カルボキシル基を含有するモノマー単位は、共重合体中に5重量%以上の割合で含有されているのが好ましい。

【0074】それ自体が光重合性を有するバインダーとしては、従来において、例えばインキ、塗料、接着剤などの各種分野で用いられているUV硬化性樹脂組成物に配合されているプレポリマーを用いることができる。従来から知られているプレポリマーとしては、ラジカル重合型プレポリマー、カチオン重合型プレポリマー、チオール・エン付加型プレポリマーなどがあるが、いずれを用いてもよい。

【0075】この中で、ラジカル重合型プレポリマーは、市場において最も容易に入手でき、例えば、エステルアクリレート類、エーテルアクリレート類、ウレタンアクリレート類、エポキシアクリレート類、アミノ樹脂アクリレート類、アクリル樹脂アクリレート類、不飽和

/ベンジルアクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸/ベンジルアクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸/2-ヒドロキシエチルアクリレート/ベンジルアクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸/2-ヒドロキシエチルアクリレート/ベンジルアクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸/ベンジルメタクリレート共重合体、メタクリル酸/メチルメタクリレート/スチレン共重合体、メタクリル酸/メチルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸/メチルメタクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸/ベンジルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ベンジルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ベンジルメタクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体等のメタクリル酸共重合体類等を挙げることができる。

【0076】本発明に係るインキ組成物の溶剤はバインダーの溶解性、分散性を得るために有機溶剤が配合されているが、水を主体としているので、バインダーとしては水に対する溶解性をある程度有するものを用いるのが好ましい。かかる観点から、バインダーは、カルボキシル基等の親水性基を有しているのが好ましい。具体的には、上記した非重合性バインダーの中でも、メタクリル酸/ベンジルメタクリレート共重合体や、メタクリル酸/ベンジルメタクリレート/スチレン共重合体、ベンジルメタクリレート/スチレン共重合体が好ましく用いられる。これらの共重合体の水に対する溶解性、分散性を充分なものとするために、カルボキシル基を含有するモノマー単位は、共重合体中に5重量%以上の割合で含有されているのが好ましい。

【0077】それ自体が光重合性を有するバインダーとしては、従来において、例えばインキ、塗料、接着剤などの各種分野で用いられているUV硬化性樹脂組成物に配合されているプレポリマーを用いることができる。従来から知られているプレポリマーとしては、ラジカル重合型プレポリマー、カチオン重合型プレポリマー、チオール・エン付加型プレポリマーなどがあるが、いずれを用いてもよい。

【0078】この中で、ラジカル重合型プレポリマーは、市場において最も容易に入手でき、例えば、エステルアクリレート類、エーテルアクリレート類、ウレタンアクリレート類、エポキシアクリレート類、アミノ樹脂アクリレート類、アクリル樹脂アクリレート類、不飽和

ポリエステル類などのラジカル重合型プレポリマーを例示できる。

【0076】2官能乃至3官能の光重合反応性モノマーとしては、光照射を受けてそれ自体が重合反応を誘起するか、或いは、光照射を受けて活性化した光重合開始剤などの他の成分の作用により重合反応を誘起する官能基を、一分子中に2個又は3個有し、当該2官能乃至3官能のモノマー同士で重合するか、且つ／又は、その他のモノマーやバインダーと重合するものを用いることができる。そのような光重合反応性モノマーとしては、エチレン性不飽和結合を有するモノマーを用いることができ、この場合には、光ラジカル重合が可能である。

【0077】2官能の光重合性モノマーとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサンジオール等のアルキレングリコールのジアクリレートまたはジメタクリレート類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールのジアクリレートまたはジメタクリレート類を例示することができる。

【0078】また、3官能の光重合性モノマーとしては、例えば、具体的には、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート等の3価以上の多価アルコールのトリアクリレート又はトリメタクリレート類を例示することができる。

【0079】これらの2官能乃至3官能の光重合性モノマーは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0080】光重合反応の单官能モノマーとしては、例えば、スチレン、酢酸ビニル等のビニルモノマーや、n-ヘキシルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート等の单官能アクリルモノマーを例示することができる。

【0081】4官能以上の光重合反応性モノマーとしては、例えば、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールベンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート等を例示することができる。

【0082】さらに、2乃至3官能の光重合反応性モノマーのなかで、JIS K6768に規定する濡れ試験において示された標準液を用い、液滴を接触させて30秒後の接触角(θ)を測定し、ジスマンプロットのグラフにより求めた臨界表面張力が3.0mN/mの試験片の表面に対する接触角が10°以上を示し、且つ、同じ測定法により求めた臨界表面張力が7.0mN/mの試験片の表面に対する接触角が10°以下を示すものとしては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサ

ンジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート等を例示することができる。

【0083】光硬化性バインダー系には、必要に応じて、光重合開始剤や増感剤や硬化促進剤(連鎖移動剤)や光架橋剤など、光重合反応を促進する成分が配合される。

【0084】光重合開始剤は、バインダーやモノマーの反応形式の違い(例えば光ラジカル重合や光カチオン重合など)や、各材料の種類を考慮して適宜選択される。光ラジカル重合開始剤としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オノン、2-メチル-1-[(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モンフォリノプロパン-1-オノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1-オノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-ブロパン-1-オノン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブロパン-1-オノン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフオスフィンオキサイド、ビスマシルフオスフィンオキサイド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソブロピルエーテル、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-(3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロポキシ)-3,4-ジメチル-9H-チオキサントン-9-オノンメソクロライド、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルバーオキシカルボニル)、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、1,3,5-トリアクロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(フラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、メチルベンゾイルホルムエート、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフオスフィンオキサイドなどを例示することができる。

【0085】増感剤としては、例えば、4-ジエチルアミノアセトフェノン、4-ジメチルアミノプロピオフェノン、エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-エチルヘキシル-1,4-ジメチルアミノベンゾエートなどを例示することができる。

【0086】硬化促進剤(連鎖移動剤)としては、例えば、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカブ

トベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾールなどを例示することができる。

【0087】高分子化合物からなる光架橋剤又は光増感剤を用いることも可能である。高分子光架橋・増感剤は、光架橋剤あるいは光増感剤として機能しうる官能基を主鎖および/または側鎖中に有する高分子化合物であり、その例としては、4-アジドベンズアルデヒドとポリビニルアルコールとの縮合物、4-アジドベンズアルデヒドとフェノールノボラック樹脂との縮合物、4-(メタ)アクリロイルフェニルシンナモイルエステルの(共)重合体、1, 4-ポリブタジエン、1, 2-ポリブタジエン等を挙げることができる。

【0088】(熱硬化性バインダー系の配合成分) 热硬化性バインダー系のバインダーとして重合反応性のない樹脂を用いる場合には、上記した光硬化性バインダー系に用いられる非重合性の樹脂と同じものを用いることができる。この場合、非重合性バインダーがカルボキシル基等の親水性基を有しているのが好ましいことも同様である。

【0089】それ自体が熱重合性を有するバインダーとしては、例えば、次に示すようなエチレン性不飽和結合とエポキシ基を含有するモノマーの1種または2種以上を重合させた単独重合体または共重合体を用いることができる: アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、 α -n-ブロピルアクリル酸グリシジル、 α -n-ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸-3, 4-エポキシブチル、メタクリル酸-3, 4-エポキシブチル、メタクリル酸-4, 5-エポキシベンチル、アクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル、メタクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸-6, 7-エポキシヘプチルなどの(メタ)アクリレート類; o-ビニルフェニルグリシジルエーテル、m-ビニルフェニルグリシジルエーテル、p-ビニルフェニルグリシジルエーテル、o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテルなどのビニルグリシジルエーテル類; 2, 3-ジグリシジルオキシスチレン、3, 4-ジグリシジルオキシスチレン、2, 4-ジグリシジルオキシスチレン、3, 5-ジグリシジルオキシスチレン、2, 6-ジグリシジルオキシスチレン、5-ビニルピロガロールトリグリシジルエーテル、4-ビニルピロガロールトリグリシジルエーテル、ビニルフロログリシノールトリグリシジルエーテル、2, 3-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、3, 4-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、2, 4-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、3, 5-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、2, 6-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、2, 3,

4-トリヒドロキシメチルスチレントリグリシジルエーテル、及び、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルスチレントリグリシジルエーテル。

【0090】また、上記のようなエチレン性不飽和結合とエポキシ基を含有するモノマーの1種または2種以上と、下記のようなエポキシ基を含有しないモノマーを重合させた共重合体も、熱重合性バインダーとして用いることができる: アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、スチレン、ポリスチレンマクロモノマー、及びポリメチルメタクリレートマクロモノマー。

【0091】また、エポキシ樹脂以外の熱重合性バインダーとしては、例えば、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルキド樹脂、フェノール樹脂、シクロペンタジエン樹脂等を例示することができる。

【0092】2官能乃至3官能の熱重合反応性モノマーとしては、エチレン性不飽和結合のような熱ラジカル重合可能な官能基を有するモノマーや、エポキシ基含有モノマーを用いることができる。

【0093】2官能乃至3官能のエチレン性不飽和結合含有モノマーとしては、上記光ラジカル重合反応可能なモノマーとして例示したのと同じものを用いることができる。

【0094】また、2官能乃至3官能のエポキシ基含有モノマーとしては、例えば、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、2, 3-ジグリシジルオキシスチレン、3, 4-ジグリシジルオキシスチレン、2, 4-ジグリシジルオキシスチレン、3, 5-ジグリシジルオキシスチレン、2, 6-ジグリシジルオキシスチレン、5-ビニルピロガロールトリグリシジルエーテル、4-ビニルピロガロールトリグリシジルエーテル、ビニルフロログリシノールトリグリシジルエーテル、2, 3-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、3, 4-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、2, 4-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、3, 5-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、2, 6-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、2, 3, 4-トリヒドロキシメチルスチレントリグリシジルエーテル、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルスチレントリグリシジルエーテルなどを例示することができ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0095】熱重合反応性の单官能モノマーとしては、单官能のエポキシ基含有モノマーを用いることができ、

より具体的には、メチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ポリプロピレンジリコールグリシジルエーテル、ブトキシポリエチレンジリコールモノグリシジルエーテルが例示される。

【0096】また、4官能以上の熱重合反応性モノマーとしては、4官能以上のエポキシ基含有樹脂を用いることができ、具体的には、フェノールノボラックエポキシ、クレゾールノボラックエポキシ等のノボラック樹脂類、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルメタキシレンジアミンなどのグリシジルアミン樹脂類、テトラフェニルグリシジルエーテルエタン、トリフェニルグリシジルエーテルメタン等のグリシジルエーテル樹脂類などを例示できる。

【0097】さらに、2乃至3官能の熱重合反応性モノマーのなかで、JIS K 6768に規定する濡れ試験において示された標準液を用い、液滴を接触させて30秒後の接触角(θ)を測定し、ジスマップロットのグラフにより求めた臨界表面張力が30mN/mの試験片の表面に対する接触角が10°以上を示し、且つ、同じ測定法により求めた臨界表面張力が70mN/mの試験片の表面に対する接触角が10°以下を示すものとしては、例えば、ポリプロピレンジリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレンジリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレンジリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンボリグリシジルエーテル、2, 3-ジグリシジルオキシスチレン、3, 4-ジグリシジルオキシスチレン、2, 4-ジグリシジルオキシスチレン、3, 5-ジグリシジルオキシスチレン、2, 6-ジグリシジルオキシスチレン、5-ビニルピロガロールトリグリシジルエーテル、4-ビニルピロガロールトリグリシジルエーテル、ビニルフロログリシノールトリグリシジルエーテル、2, 3-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、3, 4-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、2, 4-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、3, 5-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、2, 6-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、及び、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルスチレントリグリシジルエーテル等を例示することができる。

【0098】熱硬化性バインダー系には、必要に応じて、熱重合開始剤や硬化剤など、熱重合反応を促進する成分が配合される。

【0099】熱硬化性バインダー系の反応硬化性モノマー やバインダーが、熱ラジカル重合性を有している場合

には、通常、熱ラジカル重合開始剤を用いる。

【0100】熱ラジカル重合開始剤としては、例えば、アゾ化合物、有機又は無機過酸化物を用いることができる。具体的に、アゾ化合物としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレートを例示できる。有機過酸化物としては、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオクトエートを例示できる。無機過酸化物としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムを例示できる。

【0101】また、熱重合反応性モノマーとしてエポキシ基含有化合物を用いる場合には、通常、硬化剤が組み合わされる。硬化剤として、例えば、多価カルボン酸無水物または多価カルボン酸を用いる。

【0102】多価カルボン酸無水物の具体例としては、無水フタル酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバリル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ジメチルテトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸、無水ナジン酸などの脂肪族または脂環族ジカルボン酸無水物；1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物；無水ビロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸などの芳香族多価カルボン酸無水物；エチレングリコールビストリメリット、グリセリントリストリメリットなどのエステル基含有酸無水物を挙げることができ、特に好ましくは、芳香族多価カルボン酸無水物を挙げることができる。また、市販のカルボン酸無水物からなるエポキシ樹脂硬化剤も好適に用いることができる。

【0103】また、多価カルボン酸の具体例としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ブタンテトラカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸などの脂肪族多価カルボン酸；ヘキサヒドロフタル酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸などの脂肪族多価カルボン酸、およびツタル酸、イソツタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸などの芳香族多価カルボン酸を挙げることができ、好ましくは芳香族多価カルボン酸を挙げることができる。

【0104】これら多価カルボン酸無水物および多価カルボン酸は、1種単独でも2種以上の混合でも用いることができる。本発明に用いられる硬化剤の配合量は、エポキシ基を含有する成分(モノマーとバインダー)100重量部当たり、通常は1~100重量部の範囲である。

り、好ましくは5~50重量部である。硬化剤の配合量が1重量部未満であると、硬化が不十分となり、強靭な塗膜を形成することができない。また、硬化剤の配合量が100重量部を超えると、塗膜の基板に対する密着性が劣るうえに、均一で平滑な塗膜を形成することができない。

【0105】(着色剤) カラーフィルターの基板上に、本発明の反応硬化性インキ組成物を用いて画素部やブラックマトリックス等の着色パターンを形成する場合には、反応硬化性インキ組成物中に着色剤を配合する。画素部のR、G、B等の求める色に合わせて、有機着色剤及び無機着色剤の中から任意のものを選んで使用することができます。有機着色剤としては、例えば、染料、有機顔料、天然色素等を用いることができる。また、無機着色剤としては、例えば、無機顔料、体质顔料等を用いることができる。これらの中で有機顔料は、発色性が高く、耐熱性も高いので、好ましく用いられる。有機顔料としては、例えばカラーインデックス(C.I.; The Society of Dyers and Colourists社発行)においてピグメント(Pigment)に分類されている化合物、具体的には、下記のようなカラーインデックス(C.I.)番号が付されているものを挙げることができる。

【0106】C.I.ピグメントイエロー1、C.I.ピグメントイエロー3、C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイエロー13、C.I.ピグメントイエロー14、C.I.ピグメントイエロー15、C.I.ピグメントイエロー16、C.I.ピグメントイエロー17、C.I.ピグメントイエロー20、C.I.ピグメントイエロー24、C.I.ピグメントイエロー31、C.I.ピグメントイエロー55、C.I.ピグメントイエロー60、C.I.ピグメントイエロー61、C.I.ピグメントイエロー65、C.I.ピグメントイエロー71、C.I.ピグメントイエロー73、C.I.ピグメントイエロー74、C.I.ピグメントイエロー81、C.I.ピグメントイエロー83、C.I.ピグメントイエロー93、C.I.ピグメントイエロー95、C.I.ピグメントイエロー97、C.I.ピグメントイエロー98、C.I.ピグメントイエロー100、C.I.ピグメントイエロー101、C.I.ピグメントイエロー104、C.I.ピグメントイエロー106、C.I.ピグメントイエロー108、C.I.ピグメントイエロー109、C.I.ピグメントイエロー110、C.I.ピグメントイエロー113、C.I.ピグメントイエロー114、C.I.ピグメントイエロー116、C.I.ピグメントイエロー117、C.I.ピグメントイエロー119、C.I.ピグメントイエロー120、C.I.ピグメントイエロー126、C.I.ピグメントイエロー127、C.I.ピグメントイエロー128、C.I.ピグメントイエロー129、C.I.ピグメントイエロー138、C.I.ピグメントイエロー139、C.I.ピグメントイエロー150、C.I.ピグメントイエロー151、C.I.ピグメントイエロー152、C.I.ピグメントイエロー153、C.I.ピグメントイエロー15

4、C.I.ピグメントイエロー155、C.I.ピグメントイエロー156、C.I.ピグメントイエロー166、C.I.ピグメントイエロー168、C.I.ピグメントイエロー175；C.I.ピグメントオレンジ1、C.I.ピグメントオレンジ5、C.I.ピグメントオレンジ13、C.I.ピグメントオレンジ14、C.I.ピグメントオレンジ16、C.I.ピグメントオレンジ17、C.I.ピグメントオレンジ24、C.I.ピグメントオレンジ34、C.I.ピグメントオレンジ36、C.I.ピグメントオレンジ38、C.I.ピグメントオレンジ40、C.I.ピグメントオレンジ43、C.I.ピグメントオレンジ46、C.I.ピグメントオレンジ49、C.I.ピグメントオレンジ51、C.I.ピグメントオレンジ61、C.I.ピグメントオレンジ63、C.I.ピグメントオレンジ64、C.I.ピグメントオレンジ71、C.I.ピグメントオレンジ73；C.I.ピグメントバイオレット1、C.I.ピグメントバイオレット19、C.I.ピグメントバイオレット23、C.I.ピグメントバイオレット29、C.I.ピグメントバイオレット32、C.I.ピグメントバイオレット36、C.I.ピグメントバイオレット38；C.I.ピグメントレッド1、C.I.ピグメントレッド2、C.I.ピグメントレッド3、C.I.ピグメントレッド4、C.I.ピグメントレッド5、C.I.ピグメントレッド6、C.I.ピグメントレッド7、C.I.ピグメントレッド8、C.I.ピグメントレッド9、C.I.ピグメントレッド10、C.I.ピグメントレッド11、C.I.ピグメントレッド12、C.I.ピグメントレッド14、C.I.ピグメントレッド15、C.I.ピグメントレッド16、C.I.ピグメントレッド17、C.I.ピグメントレッド18、C.I.ピグメントレッド19、C.I.ピグメントレッド21、C.I.ピグメントレッド22、C.I.ピグメントレッド23、C.I.ピグメントレッド30、C.I.ピグメントレッド31、C.I.ピグメントレッド32、C.I.ピグメントレッド37、C.I.ピグメントレッド38、C.I.ピグメントレッド40、C.I.ピグメントレッド41、C.I.ピグメントレッド42、C.I.ピグメントレッド48：1、C.I.ピグメントレッド48：2、C.I.ピグメントレッド48：3、C.I.ピグメントレッド48：4、C.I.ピグメントレッド49：1、C.I.ピグメントレッド49：2、C.I.ピグメントレッド50：1、C.I.ピグメントレッド52：1、C.I.ピグメントレッド53：1、C.I.ピグメントレッド57、C.I.ピグメントレッド57：1、C.I.ピグメントレッド57：2、C.I.ピグメントレッド58：2、C.I.ピグメントレッド58：4、C.I.ピグメントレッド60：1、C.I.ピグメントレッド63：1、C.I.ピグメントレッド63：2、C.I.ピグメントレッド64：1、C.I.ピグメントレッド81：1、C.I.ピグメントレッド83、C.I.ピグメントレッド88、C.I.ピグメントレッド90：1、C.I.ピグメントレッド97、C.I.ピグメントレッド101、C.I.ピグメントレッド102、C.I.ピグメントレッド104、C.I.ピグメントレッド105、C.I.ピグメントレッド106、C.I.ピグメン

トレッド108、C.I.ピグメントレッド112、C.I.ピグメントレッド113、C.I.ピグメントレッド114、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド123、C.I.ピグメントレッド144、C.I.ピグメントレッド146、C.I.ピグメントレッド149、C.I.ピグメントレッド150、C.I.ピグメントレッド151、C.I.ピグメントレッド166、C.I.ピグメントレッド168、C.I.ピグメントレッド170、C.I.ピグメントレッド171、C.I.ピグメントレッド172、C.I.ピグメントレッド174、C.I.ピグメントレッド175、C.I.ピグメントレッド176、C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド178、C.I.ピグメントレッド179、C.I.ピグメントレッド180、C.I.ピグメントレッド185、C.I.ピグメントレッド187、C.I.ピグメントレッド188、C.I.ピグメントレッド190、C.I.ピグメントレッド193、C.I.ピグメントレッド194、C.I.ピグメントレッド202、C.I.ピグメントレッド206、C.I.ピグメントレッド207、C.I.ピグメントレッド208、C.I.ピグメントレッド209、C.I.ピグメントレッド215、C.I.ピグメントレッド216、C.I.ピグメントレッド220、C.I.ピグメントレッド224、C.I.ピグメントレッド226、C.I.ピグメントレッド242、C.I.ピグメントレッド243、C.I.ピグメントレッド245、C.I.ピグメントレッド254、C.I.ピグメントレッド255、C.I.ピグメントレッド264、C.I.ピグメントレッド265；C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15：3、C.I.ピグメントブルー15：4、C.I.ピグメントブルー15：6、C.I.ピグメントブルー60；C.I.ピグメントグリーン7、C.I.ピグメントグリーン36；C.I.ピグメントブラウン23、C.I.ピグメントブラウン25；C.I.ピグメントブラック1、ピグメントブラック7。

【0107】また、前記無機顔料あるいは体質顔料の具体例としては、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、亜鉛華、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、べんがら（赤色酸化鉄(III)）、カドミウム赤、群青、紺青、酸化クロム緑、コバルト緑、アンバー、チタンブラック、合成鉄黒、カーボンブラック等を挙げることができる。本発明において、着色剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0108】カラーフィルターの基板上に、本発明の反応硬化性インキ組成物を用いて遮光層のパターンを形成する場合には、反応硬化性インキ組成物中に遮光性の高い黒色着色剤を配合する。遮光性の高い着色剤を含有するインキ層は内部にまで光が到達し難いので、反応硬化性インキ組成物として光硬化性のものを用いる場合には硬化させ難い。従って、遮光性の高い着色層を形成する場合には、熱硬化性のインキ組成物を用いるのが好ましい。ただし、遮光性の高い着色剤を含有する光硬化性インキ組成物を用いる場合であっても、インキ層の厚さや

光照射時間を長くするなど硬化方法を調節することによって、光硬化させることができるのである。遮光性の高い黒色着色剤としては、例えば、カーボンブラックや四三酸化鉄などの無機系着色剤、或いは、シアニンブラックなどの有機系着色剤を使用できる。

【0109】また、本発明の反応硬化性インキ組成物を用いて、無色透明の、或いは、色を調節する必要のない硬化層を所定のパターン状に形成する場合には、特に着色剤を用いる必要はない。

【0110】画素部を形成する場合には、反応硬化性インキ組成物の固形分全量に対して、着色剤を通常は1～60重量%、好ましくは15～40重量%の割合で配合する。着色剤が少なすぎると、反応硬化性インキ組成物を所定の膜厚（通常は0.1～2.0μm）に塗布した際の透過濃度が十分でないおそれがある。また、着色剤が多くすると、反応硬化性インキ組成物を基板上へ塗布し硬化させた際の基板への密着性、塗膜硬さ等の塗膜としての特性が不十分となるおそれがある。

【0111】（分散剤）分散剤は、着色剤を良好に分散させるために、反応硬化性インキ組成物中に必要に応じて配合される。分散剤としては、例えば、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、シリコーン系、フッ素系等の界面活性剤を使用できる。界面活性剤の中でも、次に例示するような高分子界面活性剤（高分子分散剤）が好ましい。

【0112】すなわち、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチленノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジエステル類；ソルビタン脂肪酸エステル類；脂肪酸変性ポリエステル類；3級アミン変性ポリウレタン類などの高分子界面活性剤が好ましく用いられる。

【0113】（その他の成分）本発明のカラーフィルター用反応硬化性インキ組成物には、必要に応じて、その他の添加剤を1種又は2種以上配合することができる。そのような添加剤としては、次のようなものを例示できる。

【0114】a) 分散助剤：例えば、銅フタロシアニン誘導体等の青色顔料誘導体や黄色顔料誘導体等など。

【0115】b) 充填剤：例えば、ガラス、アルミナなど。

【0116】c) 密着促進剤：例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランなど。

【0117】d) 酸化防止剤：例えば、2, 2-チオビス(4-メチル-6-ヒドロキシフェノール)、2, 6-ジ-テープチルフェノールなど。

【0118】e) 紫外線吸収剤：例えば、2-(3-ヒドロキシ-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノンなど。

【0119】f) 凝集防止剤：例えば、ポリアクリル酸ナトリウム、或いは各種の界面活性剤など。

【0120】(カラーフィルター用反応硬化性インキ組成物の調製) バインダー、2乃至3官能モノマー、及び、必要に応じてその他の各成分を任意の順序で混合するか、或いは、それらの成分を任意の順序で水溶性溶剤中に投入し、ディゾルバーなどにより十分に攪拌して、均一に溶解、分散することによって、本発明のカラーフィルター用反応硬化性水系インキ組成物を調製することができる。

【0121】(カラーフィルターの製造) 本発明においては、基板表面の所定領域に、上記本発明に係るカラーフィルター用反応硬化性インキ組成物を選択的に付着させてインキ層を形成し、当該インキ層を反応硬化させて所定パターンの硬化層を形成することにより、カラーフィルターの細部、例えば、画素部や遮光部(ブラックマトリックス層)等の着色層を形成することができる。

【0122】インキ組成物を基板表面の所定領域に選択的に付着させる方法としては、インクジェット方式により吹き付ける第一の方法、或いは、濡れ性可変層を利用する第二の方法を例示することができる。

【0123】以下において、インクジェット方式により吹き付ける方法(第一の方法)、及び、濡れ性可変層を利用する方法(第二の方法)を、本発明に属する光硬化性インキ組成物を用いて画素部を形成する場合を例にとって詳しく説明する。なお、以下に説明する方法は、光硬化性以外の反応形式の場合、例えば、熱硬化性インキ組成物を用いる場合にも、反応形式に応じた修正を加えることにより適用可能である。また、以下に説明する方法は、画素部以外の細部、例えば、遮光層等を形成する場合にも必要な修正を加えることにより適用可能である。

【0124】(カラーフィルターの第一の製造方法) 本発明に属する光硬化性インキ組成物にR、G又はB等の所望の着色剤を配合してなる画素部形成用インキを、カラーフィルターの透明基板上の所定領域にインクジェット方式により選択的に付着させ、光を照射して硬化させることによって、画素部を形成することができる。このような工程を含むカラーフィルターの製造方法の一例を、以下に説明する。

【0125】先ず、図1(A)に示すようにカラーフィルターの透明基板1を準備する。この透明基板としては、従来からカラーフィルターに用いられているもので

あれば特に限定されるものではないが、例えば石英ガラス、パイレックス(登録商標)ガラス、合成石英板等の可とう性のない透明なリジット材、あるいは透明樹脂フィルム、光学用樹脂板等の可とう性を有する透明なフレキシブル材を用いることができる。この中で特にコーニング社製7059ガラスは、熱膨脹率の小さい素材であり寸法安定性および高温加熱処理における作業性に優れ、また、ガラス中にアルカリ成分を含まない無アルカリガラスであるため、アクティブマトリックス方式によるカラー液晶表示装置用のカラーフィルターに適している。本発明においては、通常、透明基板を用いるが、反射性の基板や白色に着色した基板でも用いることは可能である。また、基板は、必要に応じてアルカリ溶出防止用やガスバリア性付与その他の目的の表面処理を施したもの要用いてもよい。

【0126】次に、図1(B)に示すように、透明基板1の一面側の画素部間の境界となる領域に遮光部2を形成する。遮光部2は、スパッタリング法、真空蒸着法等により厚み1000~2000Å程度のクロム等の金属薄膜を形成し、この薄膜をバターニングすることにより形成することができる。このバターニングの方法としては、スパッタ等の通常のバターニング方法を用いることができる。

【0127】また、遮光部2としては、樹脂バインダー中にカーボン微粒子、金属酸化物、無機顔料、有機顔料等の遮光性粒子を含有させた層であってもよい。用いられる樹脂バインダーとしては、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ゼラチン、カゼイン、セルロース等の樹脂を1種または2種以上混合したものや、感光性樹脂、さらにはO/Wエマルジョン型の樹脂組成物、例えば、反応性シリコーンをエマルジョン化したもの等を用いることができる。このような樹脂製遮光部の厚みとしては、0.5~10μmの範囲内で設定することができる。このような樹脂製遮光部のバターニングの方法としては、フォトリソ法、印刷法等一般的に用いられている方法を用いることができる。

【0128】次に、図1(C)に示すように、遮光部のバターンの幅方向中央に、遮光部よりも幅の狭い撓インキ性凸部を必要に応じて形成する。このような撓インキ性凸部の組成は、撓インキ性を有する樹脂組成物であれば、特に限定されるものではない。また、特に透明である必要はなく、着色されたものであってもよい。例えば、遮光部に用いられる材料であって、黒色の材料を混入しない材料等を用いることができる。具体的には、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ゼラチン、カゼイン、セルロース等の水性樹脂を1種または2種以上混合した組成物や、O/Wエマルジョン型の樹脂組成物、例えば、反応性シリコーンをエマルジョン化したもの等を挙げることができる。本発明においては、取扱性

および硬化が容易である点等の理由から、撓インキ性凸部の形成にも光硬化性樹脂が好適に用いられる。また、この撓インキ性凸部は、撓インキ性が強いほど好ましいので、その表面をシリコーン化合物や含フッ素化合物等の撓インク処理剤で処理したものでもよい。

【0129】撓インキ性凸部のバターニングは、撓インキ性樹脂組成物の塗工液を用いる印刷や、光硬化性塗工液を用いるフォトリソグラフィーにより行うことができる。撓インキ性凸部の高さは、上述したようにインクジェット法により着色する際に、インクが混色することを防止するために設けられるものであることからある程度高いことが好ましいが、カラーフィルターとした場合の全体の平坦性を考慮すると、画素部の厚さに近い厚さであることが好ましい。具体的には、吹き付けるインクの堆積量によっても異なるが、通常は0.1～2.0μmの範囲内であることが好ましい。

【0130】次に、カラーフィルター用光硬化性インキ組成物であって、1又は2以上の着色剤を配合してなる、各色の画素部形成用インキを用意する。そして、図1(D)に示すように、透明基板1の表面に、遮光層2のパターンにより画成された各色の画素部形成領域4R、4G、4Bに、対応する色の画素部形成用インキをインクジェット方式により吹き付けてインキ層を形成する。このインキの吹き付け工程において、第一発明に属する画素部形成用インキは、ヘッド5の先端部で粘度増大を起こし難く、良好な吐出性を維持し続けることができる。従って、所定の画素部形成領域内に、対応する色のインキを正確に、且つ、均一に付着させることができ、正確なパターンで色ムラや色抜けのない画素部を形成することができる。また、各色の画素部形成用インキを、複数のヘッドを使って同時に基板上に吹き付けることもできるので、各色ごとに画素部を形成する場合と比べて作業効率を向上させることができる。

【0131】次に、図1(E)に示すように、各色のインキ層6R、6G、6Bに光7を照射して硬化させる。インキ層には、光硬化性インキ組成物の硬化性成分を考慮して適切な光を照射すればよく、可視光線、不可視光線のいずれを用いてもよい。通常は、紫外線や電離放射線などの従来から光硬化に一般的に用いられている光を使えばよい。インキ層を硬化させた後、必要に応じて、ペークを行って画素部を形成する。画素部の厚さは、光学特性等を考慮して、通常は0.1～2.0μm程度とする。

【0132】次に、図1(F)に示すように、透明基板の画素部8R、8G、8Bを形成した側に、保護層9を形成する。保護層は、カラーフィルターを平坦化とともに、画素部等に含有される成分が、液晶表示装置の液晶層へ溶出するのを防止するために設けられる。保護層の厚みは、使用される材料の光透過率、カラーフィルターの表面状態等を考慮して設定することができ、例え

ば、0.1～2.0μmの範囲で設定することができる。保護層は、例えば、公知の透明感光性樹脂、二液硬化型透明樹脂等の中から、透明保護層として要求される光透過率等を有するものを用いて形成することができる。

【0133】このようにして、第一の方法によりカラーフィルター用光硬化性インキ組成物を用いてカラーフィルター101Aが製造される。この例においては、本発明に係るカラーフィルター用反応硬化性インキ組成物である画素部形成用インキを用いて画素部を形成するが、カラーフィルター用光硬化性インキ組成物を用いるインクジェット方式によれば、画素部以外の硬化層、例えば、遮光層2や撓インキ性凸部3などを、所望のパターン状に形成することもできる。

【0134】遮光層2を形成したい場合には、カラーフィルター用光硬化性インキ組成物であって黒色顔料などの遮光性着色剤を配合してなる遮光層形成用インキを調製し、この遮光層形成用インキを、透明基板1の表面の所定領域にインクジェット方式により選択的に付着させてインキ層を所定のパターン状に形成し、当該インキ層に光を照射して硬化させ、必要に応じてペークすることによって遮光層を形成できる。遮光層形成用インキは光透過性が悪いが、光の種類や照射条件を調節することによって、光硬化させることができる。

【0135】また、撓インキ性凸部3を形成したい場合には、カラーフィルター用光硬化性インキ組成物であって、撓インキ性のバインダーを配合してなる撓インキ性凸部形成用インキを調製し、この撓インキ性凸部形成用インキを、インクジェット方式により、遮光層2の上面の中央に、当該遮光層2の長手方向に沿って当該遮光層2よりも幅狭のパターン状に付着させてインキ層を形成し、当該インキ層に光を照射して硬化させ、必要に応じてペークすることによって撓インキ性凸部3を形成できる。撓インキ性凸部形成用インキは、遮光性を必要としないので光透過性が良く、従って、容易に光硬化させることができる。

【0136】(カラーフィルターの第二の製造方法)カラーフィルターの基板上に、親水性が大きくなる方向に濡れ性を変化させることのできる濡れ性可変層を形成し、当該濡れ性可変層の表面の所定領域内の濡れ性を選択的に変化させて、周囲と比べて親水性の大きいインキ層形成領域を形成し、当該インキ層形成領域に、上述した本発明のカラーフィルター用光硬化性インキ組成物にR、G又はB等の所望の着色剤を配合してなる画素部形成用インキを選択的に付着させてインキ層を形成し、当該インキ層に光線を照射して硬化させることによって、画素部を形成することができる。

【0137】この第二の方法においては、水と混合して用いられる水溶性有機溶剤として、JIS K6768に規定する濡れ試験において示された標準液を用い、液

滴を接触させて30秒後の接触角(θ)を測定し、ジスマップロットのグラフにより求めた臨界表面張力が30mN/mの試験片の表面に対する接触角が10°以上を示し、且つ、同じ測定法により求めた臨界表面張力が70mN/mの試験片の表面に対する接触角が10°以下を示すものを用いるのが好ましい。

【0138】さらに、2官能乃至3官能、4官能以上、及び、単官能の各反応硬化性モノマーも、JIS-K6768に規定する濡れ試験において示された標準液を用い、液滴を接触させて30秒後の接触角(θ)を測定し、ジスマップロットのグラフにより求めた臨界表面張力が30mN/mの試験片の表面に対する接触角が10°以上を示し、且つ、同じ測定法により求めた臨界表面張力が70mN/mの試験片の表面に対する接触角が10°以下を示すものであることが好ましい。

【0139】このような工程を含むカラーフィルターの製造方法の一例を、以下に説明する。先ず、図2(A)に示すように、カラーフィルターの透明基板1を準備する。透明基板1としては、上述の第一の方法で用いられるのと同じものを用いることができる。

【0140】次に、図2(B)に示すように、透明基板1の一面側の画素部間の境界となる領域に遮光部2を形成する。この遮光層のパターンによって、各色の画素部形成領域4R、4G、4Bが画成される。遮光部2も、第一の方法におけるのと同様のものを設けることができる。

【0141】次に、図2(C)に示すように、透明基板1の表面の少なくとも一部領域、特に、この例では、画素部形成領域を含む領域に、濡れ性可変層としての光触媒含有層10をベタ塗りのパターン(ソリッドパターン状)に形成する。

【0142】上記光触媒含有層10のような濡れ性可変層の画素部形成領域の濡れ性を選択的に変化させて親水性を大きくすると、溶剤として水を用いる本発明の光硬化性インキ組成物は、画素部形成領域に容易に付着して均一に広がり、一方、画素部形成領域の周囲領域では強く反撲して排除されるので、画素部形成領域に選択的に且つ均一に付着し、その結果、正確なパターンで色ムラや色抜けのない画素部を形成することができる。

【0143】濡れ性可変層は、JIS-K6768に規定する濡れ試験において示された標準液を用い、液滴を接触させて30秒後の接触角(θ)を測定し、ジスマップロットのグラフにより求めた臨界表面張力が、濡れ性を変化させる前においては20~50mN/mを示し、且つ、濡れ性を変化させた後においては40~80mN/mを示すものであることが好ましい。

【0144】臨界表面張力をこのように変化させることのできる濡れ性可変層を用いると、溶剤として水を用いる本発明の光硬化性インキ組成物は、濡れ性を変化させて親水性を大きくした画素部形成領域等のパターン形成

領域において、非常に小さな接触角を示し、一方、パターン形成領域の周囲においては、非常に大きな接触角を示し、濡れ性の差を非常に大きくとることができる。

【0145】親水性が大きくなる方向に濡れ性を変化させることのできる濡れ性可変層としては、例えば、a) 図示した濡れ性可変層10のように光触媒を含有し且つ光触媒の作用により濡れ性可変層自体の親水性が増大するもののほか、b) 濡れ性可変層の下側(透明基板側)に光触媒含有層を備え、光触媒含有層内に存在する光触媒の作用によって濡れ性可変層の親水性が増大するもの、c) 光触媒及び当該光触媒の作用により分解するバインダーからなる分解性濡れ性可変層であって、当該分解性濡れ性可変層の露光部分が分解、除去されて親水性を有する下地、例えば透明基板等が露出するもの、或いは、d) 光触媒の作用により分解するバインダーからなる分解性濡れ性可変層の下側に光触媒含有層を備え、光触媒含有層内に存在する光触媒の作用によって当該分解性濡れ性可変層の露光部分が分解、除去されて親水性を有する下地、例えば光触媒含有層等が露出するものなどを例示することができる。

【0146】本発明における「親水性が大きくなる方向に濡れ性を変化させることのできる濡れ性可変層」は、基板に濡れ性可変層を設けてなる積層体において、濡れ性可変層形成面の濡れ性を親水性が大きくなる方向に変化させるものであればよく、上記例示a)、b)のように、濡れ性可変層自体の親水性が増大するものだけでなく、上記例示c)、d)のように、濡れ性可変層が分解して親水性の下地が露出するものも、これに含まれる。

【0147】以下において、上記a)及びb)のタイプについて、詳しく説明する。

【0148】a) それ自体の親水性が増大する光触媒含有層

図示した光触媒含有層10のように、それ自体が濡れ性可変層として機能する光触媒含有層は、光触媒とバインダーとを必要に応じて他の添加剤とともに溶剤中に分散して塗布液を調製し、この塗布液を塗布した後、加水分解、重締合反応を進行させてバインダー中に光触媒を強固に固定することにより形成される。

【0149】光触媒としては、光半導体として知られる例えば酸化チタン(TiO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO_2)、チタン酸ストロンチウム($SrTiO_3$)、酸化タンクスステン(WO_3)、酸化ビスマス(Bi_2O_3)、および酸化鉄(Fe_2O_3)を挙げることができ、これらから選択して1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0150】光触媒含有層における光触媒の作用機構は、必ずしも明確なものではないが、光の照射によって生成したキャリアが、近傍の化合物との直接反応、あるいは、酸素、水の存在下で生じた活性酸素種によって、有機物の化学構造に変化を及ぼし、例えば、バインダー

の一部である有機基や添加剤の酸化、分解等によって親水性を増大させると考えられる。

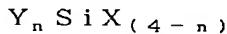
【0151】本発明においては、特に酸化チタンが、バンドギャップエネルギーが高く、化学的に安定で毒性もなく、入手も容易であることから好適に使用される。酸化チタンには、アナターゼ型とルチル型があり本発明ではいずれも使用することができるが、アナターゼ型の酸化チタンが好ましい。アナターゼ型酸化チタンは励起波長が380nm以下にある。

【0152】このようなアナターゼ型酸化チタンとしては、例えば、塩酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル（石原産業（株）製STS-02（平均粒径7nm）、石原産業（株）製ST-K01）、硝酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル（日産化学（株）製TA-15（平均粒径12nm））等を挙げることができる。

【0153】光触媒の粒径は小さいほど光触媒反応が効果的に起こるので好ましく、平均粒径が50nm以下の光触媒が好ましく、20nm以下の光触媒を使用するのが特に好ましい。また、光触媒の粒径が小さいほど、形成された光触媒含有層の表面粗さが小さくなるので好ましく、光触媒の粒径が100nmを越えると光触媒含有層の中心線平均表面粗さが粗くなり、光触媒含有層の非露光部の捲インク性が低下し、また露光部の親インク性の発現が不十分となるため好ましくない。

【0154】このタイプの光触媒含有層に使用するバインダーは、主骨格が上記の光触媒の光励起により分解されないような高い結合エネルギーを有するものが好ましく、例えば、（1）ゾルゲル反応等によりクロロまたはアルコキシラン等を加水分解、重縮合して大きな強度を発揮するオルガノポリシロキサン、（2）捲水性や捲油性に優れた反応性シリコーンを架橋したオルガノポリシロキサン等を挙げができる。

【0155】上記の（1）の場合、一般式：



（ここで、Yは水素、又は、置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。一分子中の複数のYは互いに同じ基であっても異なる基であってもよい。nは0～3までの整数である。）で示される珪素化合物の1種または2種以上の加水分解縮合物もしくは共加水分解縮合物であるオルガノポリシロキサンであることが好ましい。

【0156】上記一般式で表される珪素化合物は、Yとしての置換基を有していてもよい炭化水素基を少なくとも一つ有しているのが好ましい。

【0157】上記一般式において、未置換の炭化水素基、又は、置換された炭化水素基の炭化水素基部分としては、例えば、メチル、エチルその他のアルキル等の直鎖又は分岐脂肪族炭化水素基；シクロヘキシル等の脂環式炭化水素基；ビニル等の不飽和炭化水素基；フェニル等の芳香族炭化水素基などを例示でき、これらの炭化水素基又は炭化水素基部分の炭素数は1～20の範囲内で

あることが好ましい。

【0158】また、上記一般式において置換基を有していてもよい炭化水素基としては、フルオロアルキル等のフッ素置含有炭化水素基；グリシドキシアルキルやβ-(3,4-エポキシクロヘキシル)アルキルのようなエポキシ含有炭化水素基；(メタ)アクリロイルオキシアルキルのようなアクリロイルオキシ又はメタクリロイルオキシ含有炭化水素基；アミノアルキルのようなアミノ含有炭化水素基；メルカプトアルキルのようなメルカプト含有炭化水素基；N-フルオロアルキルスルホニルアミノアルキル等のN-フルオロアルキルスルホンアミド基含有炭化水素基をはじめとするフルオロアルキル含有炭化水素基などを例示できる。

【0159】また、Xで示されるアルコキシ基は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブロキシ基であることが好ましい。

【0160】具体的には、メチルトリクロルシラン、メチルトリブロムシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリセオブロキシシラン；エチルトリクロルシラン、エチルトリブロムシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリセオブロキシシラン；n-プロピルトリクロルシラン、n-プロピルトリブロムシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリイソプロポキシシラン、n-プロピルトリセオブロキシシラン；n-ヘキシルトリクロルシラン、n-ヘキシルトリブロムシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリイソプロポキシシラン、n-ヘキシルトリセオブロキシシラン；n-デシルトリクロルシラン、n-デシルトリブロムシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリエトキシシラン、n-デシルトリイソプロポキシシラン、n-オクタデシルトリクロルシラン、n-オクタデシルトリブロムシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリイソプロポキシシラン、n-オクタデシルトリセオブロキシシラン；フェニルトリクロルシラン、フェニルトリブロムシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリセオブロキシシラン；テトラクロルシラン、テトラブロムシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブロキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン；ジメチルジクロルシラン、ジメチルジブロムシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン；ジフェニルジクロルシラン、ジフェニルジブロムシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン；フェニルメチルジクロルシラン、

フェニルメチルジプロムシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン；トリクロロヒドロシラン、トリプロムヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリイソプロポキシヒドロシラン、トリセーブトキシヒドロシラン；ビニルトリクロロシラン、ビニルトリプロムシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリセーブトキシシラン；トリフルオロプロピルトリクロロシラン、トリフルオロプロピルトリプロムシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリイソプロポキシシラン、トリフルオロプロピルトリセーブトキシシラン；アーグリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、アーグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、アーグリシドキシプロピルトリエトキシシラン、アーグリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、アーグリシドキシプロピルトリセーブトキシシラン；アーメタアクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、アーメタアクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、アーメタアクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、アーメタアクリロイルオキシプロピルトリイソプロボキシシラン、アーメタアクリロイルオキシプロピルトリセーブトキシシラン；アーアミノプロピルメチルジメトキシシラン、アーアミノプロピルトリメトキシシラン、アーアミノプロピルエトキシシラン、アーアミノプロピルトリイソプロボキシシラン、アーアミノプロピルトリセーブトキシシラン；アーメルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、アーメルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、アーメルカプトプロピルトリエトキシシラン、アーメルカプトプロピルトリイソプロボキシシラン、アーメルカプトプロピルトリセーブトキシシラン； β -（3, 4-エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン；および、それらの部分加水分解物；および、それらの混合物を使用することができる。

【0161】また、オルガノポリシロキサン化合物として、特にフルオロアルキル基を有するものが好ましい。フルオロアルキル基を有するオルガノポリシロキサン化合物を用いて漏れ性変化層を形成すると、フルオロアルキル基の作用により非露光部の撓水性、撓インキ性が高くなり、高親水化した露光部と高撓水性の非露光部との間に、インキに対する漏れ性の差を大きくとることができる。

【0162】具体的には、前記一般式 $Y_n \cdot S_i X$

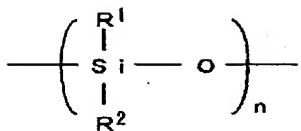
(4-n) で表される珪素化合物を縮合単位とする加水分解縮合物、又は、共加水分解縮合物であって、縮合単位の全部又は少なくとも一部が、下記のフルオロアルキルシランのようなフルオロアルキル基含有珪素化合物の1種または2種以上であるものを使用することができる。下記のフルオロアルキルシランは、一般にフッ素系シランカップリング剤として知られている。

【0164】上記のようなフルオロアルキル基を含有するポリシロキサンをバインダーとして用いることにより、光触媒含有層の濡れ性を変化させる前の墨インク性が大きくなるので、濡れ性を変化させる前後で濡れ性の差を大きくとることができる。

【0165】また、上記の(2)の反応性シリコーンとしては、下記一般式で表される骨格をもつ化合物を挙げることができる。

[0166]

【化1】



【0167】ただし、nは2以上の整数であり、R¹、R²はそれぞれ炭素数1～10の置換もしくは非置換のアルキル、アルケニル、アリールあるいはシアノアルキル基であり、モル比で全体の40%以下がビニル、フェニル、ハロゲン化フェニルである。また、R¹、R²がメチル基のものが表面エネルギーが最も小さくなるので好ましく、モル比でメチル基が60%以上であることが好ましい。また、鎖末端もしくは側鎖には、分子鎖中に少なくとも1個以上の水酸基等の反応性基を有する。

【0168】また、上記のオルガノポリシロキサンとともに、ジメチルポリシロキサンのような架橋反応をしない安定なオルガノシリコン化合物をバインダーに混合してもよい。

【0169】光触媒含有層には上記の光触媒、バインダーの他に、界面活性剤を含有させることができる。具体的には、日光ケミカルズ（株）製NIKKOL BL、BC、BO、BBの各シリーズ等の炭化水素系、デュポン社製ZONYL FSN、FSO、旭硝子（株）製サーフロンS-141、145、大日本インキ化学工業（株）製メガファックF-141、144、ネオス（株）製フタージェントF-200、F251、ダイキン工業（株）製ユニダインDS-401、402、スリーエム（株）製フロラードFC-170、176等のフッ素系あるいはシリコーン系の非イオン界面活性剤を挙げることができ、また、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤を用いることもできる。

【0170】また、光触媒含有層には上記の界面活性剤の他にも、ポリビニルアルコール、不飽和ポリエステル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ジアリルフタレート、エチレンプロピレンジエンモノマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、スチレンブタジエンゴム、クロロブレンゴム、ポリブロビレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリベンゼンジダゾール、ポリアクリルニトリル、エピクロルヒドリン、ポリサルファイド、ポリイソブレン等のオリゴマー、ポリマー等を含有させることができる。

【0171】光触媒含有層中の光触媒の含有量は、5～60重量%、好ましくは20～40重量%の範囲で設定することができる。また、光触媒含有層の厚みは、0.05～10μmの範囲内が好ましい。

【0172】上記各成分を溶解、分散する溶剤としては、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系の

有機溶剤が好ましい。塗布はスピンドル、スプレーコート、ディップコート、ロールコート、ビードコート等の公知の塗布方法により行うことができる。バインダーとして紫外線硬化型の成分を含有している場合、紫外線を照射して硬化処理を行うことにより光触媒含有層を形成することができる。

【0173】b) 濡れ性可変層の下側に光触媒含有層を備え、濡れ性可変層の親水性が増大するものこのタイプの濡れ性可変層を形成するには、先ず、バインダー及び光触媒を溶解、分散した塗工液を、カラーフィルターの透明基板上に塗布した後、加水分解あるいは重縮合反応進行させて光触媒含有層を形成するか、又は、光触媒単体の光触媒含有層を形成する。次いで、光触媒含有層の上に、疎水性の有機物からなる薄膜の濡れ性可変層を形成する。光触媒、バインダー、或いは溶剤等は、上記a)のタイプで用いるのと同じものを用いてよい。

【0174】有機物の薄膜の形成には、溶液の塗布、表面グラフト処理、界面活性剤処理、PVD、CVD等の気相による成膜法を用いることができる。有機物としては、低分子化合物、高分子化合物、界面活性剤等で、光触媒によって濡れ性が変化するものを用いることができる。具体的には、光触媒の作用により有機基が水酸基に変化する、シラン化合物で、シランカップリング剤、クロロシラン、アルコキシシラン、あるいはこれらの2種以上の加水分解縮合物、共加水分解縮合物を挙げることができる。光触媒含有層の上には、上述したオルガノポリシロキサンからなる濡れ性可変層を形成してもよく、その場合にはフルオロアルキル基を含有するオルガノポリシロキサンを用いるのが好ましい。

【0175】なお、上記例示の濡れ性可変層は、当該濡れ性可変層自体が光触媒を含有する光触媒含有層であるか、又は、当該濡れ性可変層の透明基板側に設けられた光触媒含有層を備えており、当該光触媒含有層に光線を照射することによって光触媒を活性化し、活性化された当該光触媒の作用により、親水性が大きくなる方向に濡れ性を変化させるものである。すなわち、例示の濡れ性可変層は、いずれも、光線を照射されることによって親水性が大きくなる方向に濡れ性を変化せるものである。

【0176】しかしながら、本発明において濡れ性可変層は、その表面の濡れ性を、外からの刺激、例えば物理的刺激、化学的刺激等により変化させることができる層であれば特に限定されるものではない。例えば、酸またはアルカリ等により表面の粗さの状態が変化し、濡れ性が変化する層等であってもよいし、また紫外線や可視光、さらには熱等のエネルギーの照射により濡れ性可変層内の物質が変化して濡れ性が変化する層等であってもよい。

【0177】また、例示の方法で用いられている光触媒含有層は、画素部形成領域に光線を照射して親水性が増

大させ、本発明の光硬化性インキ組成物を選択的に付着させるが、何らかの刺激によって親水性が減少するような濡れ性可変層をカラーフィルターの透明基板上に設け、画素部形成領域のネガパターン状に濡れ性を変化させる刺激を与えることによっても、本発明の光硬化性インキ組成物を所望の領域だけに選択的に付着させることができある。

【0178】次に、図2(D)に示すように、遮光部のパターンの幅方向中央に光触媒含有層10を介して、遮光部よりも幅の狭い撓インキ性凸部3を必要に応じて形成する。この撓インキ性凸部は、第一の方法におけるのと同様のものを設けることができる。

【0179】次に、図2(E)に示すように、光触媒含有層10にフォトマスク11を介して光線7を照射して露光を行い、画素部形成領域4R、4G、4Bの親水性を増大させる。フォトマスク11を用いて露光を行う場合は、隣接し合う画素部形成領域間の境界部に未露光部を確保しつつ、露光部12の幅を画素部形成領域4の幅よりも広くとるようにすることが好ましい。このようにすることにより、画素部形成領域4の隅々まで十分に露光され、親水性が増大するので、画素部の色抜け等の不都合が生じなくなる。光触媒含有層10は、フォトマスクを用いずとも、レーザー光線の走査によるフォトリソグラフィーなどの他の方法で所定のパターン状に露光してもよい。また、透明基板の裏面側(光触媒含有層10が設けられているのは反対側)から露光を行うと、遮光層2がフォトマスクとして機能するので、フォトマスクが不要である。

【0180】光触媒含有層10に照射される光は、光触媒を活性化できるものであれば可視光線であっても不可視光線であっても差し支えないが、通常は、紫外光を含む光を用いる。このような紫外光を含む光源としては、例えば、水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を挙げることができる。この露光に用いる光の波長は400nm以下の範囲、好ましくは380nm以下の範囲から設定することができ、また、露光に際しての光の照射量は、露光された部位が光触媒の作用により親水性を増大させるのに必要な照射量とすることができる。

【0181】次に、本発明のカラーフィルター用光硬化性インキ組成物であって、1又は2以上の着色剤を配合してなる、各色の画素部形成用インキを用意する。そして、上述した図2(E)の工程において親水性を増大させた画素部形成領域4R、4G、4Bに、対応する色の画素部形成用インキを選択的に付着させて、図3(F)に示すようなインキ層6R、6G、6Bを形成する。

【0182】画素部形成用インキは、印刷等の任意の方法で画素部形成領域に付着させることができるが、図3(F)に示すように、インクジェット方式により画素部形成領域に吹き付けるのが好ましい。本発明に属する画

素部形成用インキは、ヘッド1の先端部で粘度増大を起こし難く、良好な吐出性を維持し続けることができる。従って、本発明の光硬化性インキ組成物を、濡れ性を変化させて親水性を増大させた所定のパターン形成領域にインクジェット方式により吹き付けることによって、正確に且つ均一に付着させることができ、正確なパターンで色ムラや色抜けのない画素部を形成することができる。また、各色の画素部形成用インキを、複数のヘッド1を使って同時に基板上に吹き付けることもできるので、各色ごとに画素部を形成する場合と比べて作業効率を向上させることができる。

【0183】次に、図3(G)に示すように、各色のインキ層6R、6G、6Bに光7を照射して硬化させる。インキ層には、第一の方法におけるのと同様に光硬化性インキ組成物の硬化性成分を考慮して適切な光を照射すればよい。インキ層を硬化させた後、必要に応じて、ペークを行って画素部を形成する。画素部の厚さは、光学特性等を考慮して、通常は0.1~2.0μm程度とする。

【0184】次に、図3(H)に示すように、透明基板の画素部8R、8G、8Bを形成した側に、保護層9を形成する。保護層は、カラーフィルターを平坦化するとともに、画素部等に含有される成分が、液晶表示装置の液晶層へ溶出するのを防止するために設けられる。保護層の厚みは、使用される材料の光透過率、カラーフィルターの表面状態等を考慮して設定することができ、例えば、0.1~2.0μmの範囲で設定することができる。保護層は、第一の方法におけるのと同様のものを設けることができる。

【0185】このようにして、本発明のカラーフィルター用光硬化性インキ組成物を用いてカラーフィルター102が製造される。この例においては、本発明のカラーフィルター用光硬化性インキ組成物である画素部形成用インキを用いて画素部を形成するが、本発明のカラーフィルター用光硬化性インキ組成物を、基板表面の濡れ性の差を利用して親インキ性領域だけに選択的に付着させることによって、画素部以外の硬化層、例えば、遮光層2や撓インキ性凸部3などを、所望のパターン状に形成することもできる。

【0186】遮光層2を形成したい場合には、先ず、本発明のカラーフィルター用光硬化性インキ組成物であって黒色顔料などの遮光性着色剤を配合してなる遮光層形成用インキを調製する。次に、透明基板1の上に濡れ性変化層10を形成し、遮光層を形成すべき領域の濡れ性を変化させて親水性を増大させ、予め用意しておいた遮光層形成用インキを、親水性(親インキ性)が増大した遮光層形成領域にインクジェット等の方法により選択的に付着させてインキ層を所定のパターン状に形成し、当該インキ層に光を照射して硬化させ、必要に応じてペークすることによって遮光層を形成できる。遮光層形成用

インキは光透過性が悪いが、光の種類や照射条件を調節することによって、光硬化させることが可能である。

【0187】また、撓インキ性凸部3を形成したい場合には、先ず、本発明のカラーフィルター用光硬化性インキ組成物であって、撓インキ性のバインダーを配合してなる撓インキ性凸部形成用インキを調製する。次に、透明基板1の上に、遮光層1及び濡れ性変化層10を順次形成する。次に、遮光層2の上面の中央に、当該遮光層2の長手方向に沿って当該遮光層2よりも幅狭のパターン状に、濡れ性を変化させた撓インキ性凸部形成領域を形成する。次に、親水性(親インキ性)が増大した撓インキ性凸部形成領域にインクジェット等の方法により選択的に付着させてインキ層を所定のパターン状に形成し、当該インキ層に光を照射して硬化させ、必要に応じてペークすることによって撓インキ性凸部3を形成できる。撓インキ性凸部形成用インキは、遮光性を必要としないので光透過性が良く、従って、容易に光硬化させることができる。

【0188】

【実施例】(実施例1)

(1) 光触媒含有層用塗工液の調製

下記の成分を混合し、100°Cで20分間攪拌して、光触媒含有層用塗工液を調製した。

〈光触媒含有層用塗工液の組成〉

- ・イソプロピルアルコール：3 g
- ・フルオロアルキルシラン(トーケムプロダクツ製MF-160E：N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-N-エチルーパーフルオロオクタンスルホンアミドのイソプロピルエーテル50重量%溶液)：0.07 g
- ・酸化チタンゾル(石原産業製STK-01)：3 g
- ・シリカゾル(日本合成ゴム製グラスカHPC7002)：0.6 g
- ・アルキルアルコキシシラン(日本合成ゴム製HPC402C)：0.2 g

(2) 光触媒含有層の形成

開口部76 μm × 259 μmで線幅23 μmのクロム薄膜パターンからなるブラックマトリックスを有するソーダガラス製の透明基板上に、上記の光触媒含有層用塗工液をスピンドルコートにより塗布し、150°C、10分間の乾燥処理後、加水分解、重縮合反応を進行させて、光触媒がオルガノポリシロキサン中に強固に固定された厚み0.5 μmの透明な光触媒含有層を形成した。

【0189】この光触媒含有層に、マスクを介して水銀灯(波長365 nm)により70 mW/cm²の照度で3分間、光線を照射し、非照射部位と照射部位の水に対する接触角を測定した。接触角の測定は、接触角測定器(協和界面科学(株)製CA-Z型)を用い、非照射部位又は照射部位にマイクロシリンジから水滴を滴下して30秒後に行った。その結果、非照射部位における水の

接触角は70°であるのに対して、照射部位における水の接触角は10°以下であり、照射部位が高親水性となって、照射部位と非照射部位との濡れ性の差を利用してパターン形成が可能なことが確認された。

【0190】さらに、JIS K6768に規定する濡れ試験において示された標準液を用い、光触媒含有層の表面の非照射部位に液滴を接触させて30秒後の接触角(θ)を測定し、ジスマップロット(横軸：標準液の表面張力、縦軸：cos θ)を作成し、グラフを外挿したところ、cos θ=0となる点が示す表面張力、すなわち、非照射部位の臨界表面張力は30 mN/mだった。同じ方法で、照射部位における臨界表面張力を測定したところ、70 mN/mだった。

【0191】(3) 光触媒含有層の露光

パターンピッチが76 μm × 259 μmで、且つ、上記ブラックマトリックスの線幅(23 μm)よりも狭い幅(10 μm)の遮光パターンを有するマスクを、上記透明基板の光触媒含有層上に配置し、ブラックマトリックスと重なるように位置合わせした後、このマスクを介して水銀灯(波長365 nm)により70 mW/cm²の照度で50秒間、光触媒含有層を露光して、照射部位を高親水性とした。各照射部位は、ブラックマトリックス上に存在する幅10 μmの非照射部により区画され、ブラックマトリックスに囲まれた76 μm × 259 μmの大きさの画素部形成領域と、その周囲のブラックマトリックスと重なる領域を有していた。

【0192】(4) 画素部用着色インキの調製

下記の成分のうち、先ず、顔料、高分子分散剤及び溶剤を混合し、3本ロールとビーズミルを用いて顔料分散液を得た。その顔料分散液をディソルバー等で十分攪拌しながら、その他の材料を少量ずつ添加し、赤色画素部用着色インキを調製した。

〈赤色画素部用着色インキの組成〉

- ・顔料(C.I. ピグメントレッド254)：5重量部
- ・高分子分散剤(AVECIA社製ソルスパース27000)：1重量部
- ・バインダー(ベンジルメタクリレート-メタクリル酸共重合体)：5重量部
- ・モノマー(エチレングリコールジアクリレート)：17重量部
- ・開始剤(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン)-1-オン：2重量部
- ・溶剤(水)：78重量部

また、2官能モノマーであるエチレングリコールジアクリレートは、同様の試験において、臨界表面張力が30 mN/mの試験片表面に対する接触角が29.9°であり、且つ、臨界表面張力が70の試験片表面に対する接触角が10°以下であった。

【0193】さらに、下記組成中のC.I. ピグメントレッド254に代えてC.I. ピグメントグリーン36

を同量用いるほかは赤色画素部用着色インキの場合と同様にして緑色赤色画素部用着色インキを調製した。さらに、下記組成中のC. I. ピグメントレッド254に代えてC. I. ピグメントブルー15:6を同量用いるほかは赤色画素部用着色インキの場合と同様にして青色画素部用着色インキを調製した。

【0194】(5) カラーフィルターの製造

上記の赤色画素部用着色インキをインクジェットヘッドに充填し、当該ヘッドから、基板上に形成した赤色用の各画素部形成領域の中心部にドロップ径30μmで滴下した。同様に、緑色画素部用着色インキを、ヘッドから緑色用の各画素部形成領域の中心部に、ドロップ径30μmで滴下した。さらに、青色画素部用着色インキを、ヘッドから青色用の各画素部形成領域の中心部に、ドロップ径30μmで滴下した。滴下した各色の画素部用着色インキは、ブラックマトリックス上の非照射部ではじかれ、各色の画素部形成領域においては均一に拡散して選択的に付着された。

【0195】その後、各色の着色インキ層を80°C、3分間乾燥させて、水銀灯（波長365nm）により70mW/cm²の照度で30秒間、光線を照射して、さらに、200°Cで60分間熱処理を行って画素部を形成した。

【0196】次いで、二液混合型熱硬化剤（日本合成ゴム（株）製SS7265）をスピニコーターにて画素部上に塗布し、200°C、30分間の硬化処理を施して保

護層を形成し、カラーフィルターを得た。

【0197】（物性評価）調製直後の赤色、緑色及び青色の各着色インキについて粘度を測定した。また、各着色インキを用いて、良く洗浄したガラス基板にスピニコーターで、十分に乾燥した後、500mJの照射量でUV照射した後、ホットプレートにて200°Cで1時間、ポストベークを行うことによって厚さ1μmの硬化皮膜を得た。得られた硬化皮膜について密着性、及び、鉛筆硬度を評価した。各評価方法の手順を以下に示す。また、評価結果を第1表に示す。

【0198】<粘度>粘度は振動チューブフロー法により、VILASTIC SCIENTIFIC社製VILASTIC V-E SYSTEMを用い、周波数2Hz、使用チューブCURRENT TUBE Tube #1の条件で測定した。

【0199】<密着性の手順>各着色インキを用いて得られた皮膜についてJIS K5400(1990)

8.5に規定される基盤目テープ剥離試験を行った結果が6点以上となるに良好と判定した。

【0200】<鉛筆硬度の手順>各着色インキを用いて得られた皮膜についてJIS K5400(1990)に規定される鉛筆引っ搔き試験のうち8.4.1試験法を行い、2H以上の鉛筆硬度を示す時に良好と判定した。

【0201】

【表1】

第1表

	粘度	鉛筆硬度	密着性
赤色インキ	7 cPs (7 mPa・s)	良好	良好
緑色インキ	7 cPs (7 mPa・s)	良好	良好
青色インキ	7 cPs (7 mPa・s)	良好	良好

【0202】

【発明の効果】以上説明したように、本発明においては、カラーフィルター用反応硬化性インキ組成物中に、2官能乃至3官能の官能基数が比較的少ない反応硬化性モノマーを用いるので、インクジェット方式の吹き付け作業中に、ヘッドの先端での粘度上昇が起こり難く、ヘッドの目詰まりが発生せず、作業中におけるインキの吐出性が安定する。そのため、インキの吐出量や吐出方向が一定に保たれ、インキを基板上に所定のパターン通り正確に、且つ、均一に付着させることができる。

【0203】また、本発明においては、水を主体とする水溶性溶剤を用いるので、濡れ性可変層の表面の一部の濡れ性を親水性が大きくなる方向に変化させて形成した所定パターンのインキ層形成領域に対する光硬化性インキ組成物の濡れ性と、その周囲の領域に対する光硬化性インキ組成物の濡れ性の差を大きくとることができる。

そのため、本発明のカラーフィルター用反応硬化性インキ組成物を、インキ層形成領域に正確に、且つ、均一に付着させることができる。従って、本発明の反応硬化性インキ組成物は、画素部形成用インキに限らず、インクジェット方式に対する適性に優れている。

【0204】さらに本発明においては、光硬化性インキ組成物の溶剤として水を主体とする水溶性溶剤を用いることにより、有機溶剤を使用量を減らし、インキ製造工程やカラーフィルター製造工程での有機溶剤の揮発を避けることができるので、作業衛生上、環境衛生上の観点から好ましい。

【図面の簡単な説明】

【図1】カラーフィルターを製造する第一の方法の説明図である。

【図2】カラーフィルターを製造する第二の方法（前半）の説明図である。

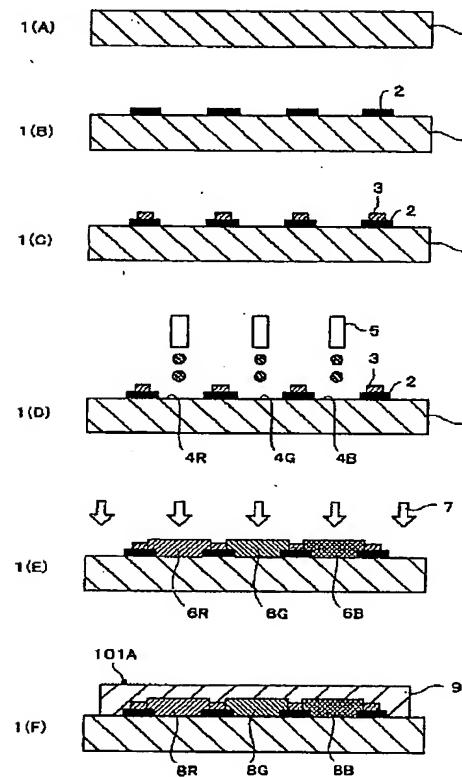
【図3】カラー フィルターを製造する第二の方法（後半）の説明図である。

【符号の説明】

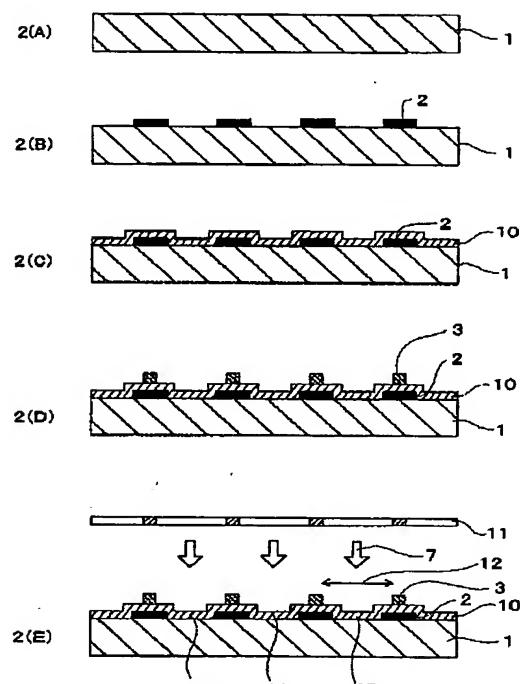
- 1…透明基板
- 2…遮光部
- 3…撓インキ性凸部
- 4…画素部形成領域
- 5…インクジェットヘッド

- 6…インキ層
- 7…光線
- 8…画素部
- 9…保護膜
- 10…光触媒含有層
- 11…フォトマスク
- 12…露光部

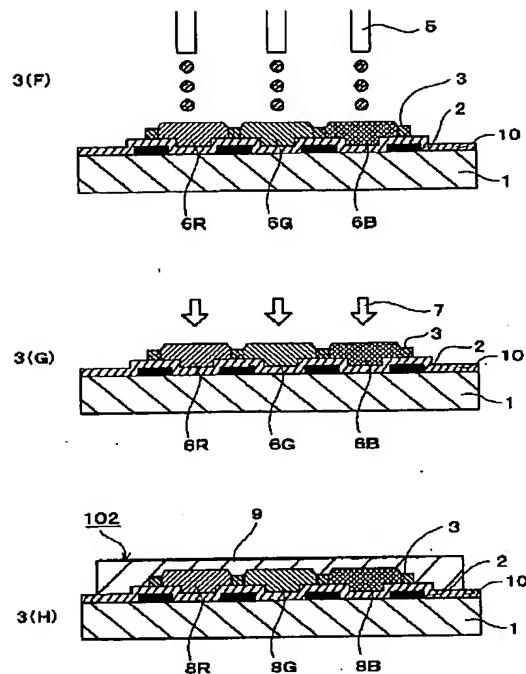
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 03 F 7/004	505	G 03 F 7/027	502
7/027	502	B 41 J 3/04	101Y

(72)発明者 西山 昌
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内

(72)発明者 山本 学
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内

Fターム(参考) 2C056 FB01
2H025 AA02 AA11 AB13 AC01 AD01
BC13 BC42 BC51 BC82 CC17
2H048 BA11 BA47 BA64 BB01 BB42
2H091 FA02Y GA01 LA15
4J039 AD03 AD09 AD10 AD20 AD21
AE05 BA12 BC08 BC09 BE12
CA03 CA06 EA03 EA05 EA41
EA43 EA44 GA24 GA34

THIS PAGE BLANK (USPTO)